

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**JÉSSICA KIMIE AKISHINO**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SENSOR TERMOSENSÍVEL PARA  
DETECÇÃO DE AQUECIMENTO DE CONECTORES ELÉTRICOS**

**CURITIBA**

**2014**

**JÉSSICA KIMIE AKISHINO**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SENSOR TERMOSENSÍVEL PARA  
DETECÇÃO DE AQUECIMENTO DE CONECTORES ELÉTRICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Marilda Munaro

Co-orientador: Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho

**CURITIBA**

**2014**

---

A315d

Akishino, Jéssica Kimie

Desenvolvimento e avaliação de sensor termosensível para detecção de aquecimento de conectores elétricos / Jéssica Kimie Akishino. – Curitiba, 2014.

101f. : il. [algumas color.], tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientadora: Marilda Munaro, Co-orientador: Vitoldo Swinka Filho.

Bibliografia: p. 97-101.

1. Conectores elétricos. 2. Detectores. 3. Ceras – Polietileno. I. Munaro, Marilda. II. Swinka Filho, Vitoldo. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD: 620.192

---




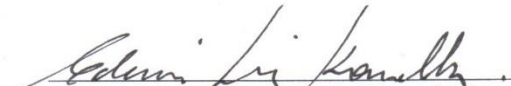
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

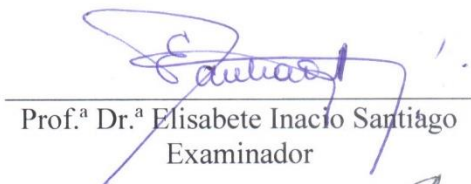
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e quatro dias do mês de março de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Marilda Munaro (UFPR), Edemir Luis Kowalski (UFPR), Elisabete Inacio Santiago (IPEN-CNEN/SP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **JÉSSICA KIMIE AKISHINO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SENSOR TERMOSENSÍVEL PARA DETECÇÃO DE AQUECIMENTO DE CONECTORES ELÉTRICOS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 24 de março de 2014.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marilda Munaro  
Orientador

  
Prof. Dr. Edemir Luis Kowalski  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisabete Inacio Santiago  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira  
Coordenadora do PIPE

...à minha família por todo amor, carinho  
e compreensão, sem eles não chegaria  
onde estou,

...ao meu amor, Murilo, cuja presença me  
ensina a ser uma pessoa melhor.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente, enfrentando novos desafios a cada dia.

Aos meus professores orientadores Prof.<sup>a</sup> Dra. Marilda Munaro e Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho pela oportunidade, pelos ensinamentos, dedicação e confiança durante todo desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais e irmãos, meus exemplos de vida, por me ensinarem a batalhar pelos meus sonhos, e nunca desistir.

Ao meu noivo, Murilo, pelo seu amor, dedicação, e principalmente paciência em me ouvir, compreender e sempre me incentivar.

À minha irmã, Daniela Terumi, que gentilmente se ofereceu a ler e revisar todo trabalho.

Ao Sensei Luis Fernando e todos meus colegas do aikido que proporcionaram momentos de relaxamentos, renovando minhas energias.

Ao Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, professor do PIPE e da graduação de Engenharia Química UFPR, que me ofereceu ajuda quando precisei. Acredito que sem essa ajuda não teria chegado até aqui.

À Joseane Valente Gulmine pelo auxílio em realizar e interpretar os espectros de infravermelho e à Heloisa Nunes da Motta pelas suas contribuições e apoio no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Daniel da Silva Costa que gentilmente realizou as análises de difração de raio X e ao Rodrigo Felipe Ribeiro pela realização das imagens de MEV.

Aos colegas do Laboratório de Compatibilidade elétrica: Diego, Kamile, Marcell, Albari, Cesar e Sebastião pela realização dos ensaios elétricos.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros: Bruno, Fábio e Camila pela oportunidade de realizar a caracterização dos materiais.

Às colegas de mestrado: Kassia, Larissa, Debora, Aline e Francyele pelo apoio, incentivo e momentos de alegria e descontração.

Aos colegas de graduação: Roberta, Estela, Vinícius e Luis que sempre me apoiaram e me incentivaram.

À ANEEL, COELBA, LACTEC, FINEP, FEERGS e UFPR.

Ao CNPq pelo benefício da lei 8010/90.

“O importante não é quantas vezes você cai,  
e sim quantas vezes você se levanta”

*(O-Sensei Morihei Ueshiba)*

## RESUMO

Quando os conectores elétricos utilizados nas redes de transmissão e distribuição apresentam falhas, acarretam interrupções no fornecimento de energia. Uma vez que não é possível determinar a taxa de degradação das conexões com precisão, torna-se difícil programar manutenções preventivas. Devido à grande maioria das falhas em conexões ser precedida de fenômenos térmicos, estudou-se materiais com propriedades termocrômicas e materiais com transições de fase na temperatura indicativa de falhas em conexões. Esse estudo teve como objetivo desenvolver um dispositivo sinalizador de sobreaquecimento que indica quando a conexão elétrica precisa ser substituída. Dentre os materiais termocrômicos caracterizados e avaliados quanto à resposta ao aquecimento e à fotodegradação estão as fitas termoindicadoras, as tintas termocrômicas irreversíveis e os pigmentos termocrômicos reversíveis. Tais materiais apresentaram, em geral, uma boa correlação de transição de cor na temperatura indicada pelo fabricante. Porém, em alguns casos, exibiram descolorações ou alterações de cor ao serem submetidos a temperaturas mais elevadas (próximas a 100°C). Além disso, ao serem expostos à radiações ultravioleta (UV) apresentaram sinais de degradação de cor e não sendo, portanto, aplicáveis a ambientes externos pois perdem sua funcionalidade. Diante disso desenvolveu-se um sensor com base na temperatura de transições de fase de materiais, como a cera de polietileno e a parafina. Esses sensores mostraram-se eficientes quanto à sinalização de aquecimento à sua temperatura de fusão. A cera de polietileno foi avaliada quanto à fotodegradação quando adicionados pigmentos e aditivos (antioxidante e fotoestabilizante). Em geral, as composições não apresentaram alterações significativas da morfologia, estrutura, propriedades térmicas e coloração com a exposição à radiações UV. Estes materiais podem ser aplicados na confecção do sensor desenvolvido neste trabalho. A fim de obter sensores para temperaturas intermediárias, estudou-se composições de cera de polietileno e parafina. Observou-se que as composições contendo frações acima de 50% de cera de polietileno apresentaram maior miscibilidade, indicando efeitos de co-cristalização. Além disso, as temperaturas de amolecimento não apresentaram um aumento linearmente proporcional à composição devido à interações entre os componentes. Por fim, estudou-se o efeito da fotodegradação do filme de policarbonato, que possui a função de proteger o sensor desenvolvido. Com o envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo artificial houve um aumento aceitável da opacidade. As medidas de cor não exibiram alterações significativas em até 1000 horas de envelhecimento.

Palavras-chave: Conexão elétrica. Sensor de temperatura. Materiais termocrômicos. Ceras.



## ABSTRACT

When a failure occurs in electrical connectors used in transmission and distribution networks, it causes interruptions in electric power supply. Since it is not possible to accurately determine the rate of degradation of these connections, it becomes difficult to schedule preventive maintenance. Because the vast majority of failures in connections is preceded by thermal phenomena, both materials with thermochromic properties and materials with phase transitions in the indicative temperature of failed connections were studied to develop a device that indicates when it needs to be replaced. Among the thermochromic materials characterized and evaluated for their response to heating and photodegradation are the thermal indicators tapes, irreversible thermochromic inks and reversible thermochromic pigments. Generally, such materials show a good correlation of the color transition with the temperature indicated by the manufacturer. However, when some of them were exposed to higher temperatures (approaching 100°C), they exhibited discoloration or color changes. Furthermore, when exposed to ultraviolet (UV) radiation, they showed signs of color degradation and, being therefore not applicable to outdoor environments, losing their function as indicators. It was sought to develop a sensor based on the temperature of material phase transitions, such as polyethylene wax and paraffin. These sensors were effective as indicators of heating up to their melting temperature. The polyethylene wax was evaluated to photodegradation when adding pigments and additives (antioxidant and photostabilizant). In general, the compositions did not show significant changes in morphology, structure, thermal properties and coloration with exposure to UV radiation. This material may be applied in the production of the sensor developed in this work. Compositions of polyethylene wax and paraffin were studied to obtain sensors operating at intermediate temperatures. It was observed that compositions containing fractions above 50% of polyethylene wax had higher miscibility, indicating co-crystallization effects. Furthermore, the softening temperature do not increase linearly proportional to the composition, because of the interactions between the components. Finally, the effect of photodegradation of the polycarbonate film was studied, which has the function of protecting the developed sensor. With accelerated aging in artificial weathering chamber, it was observed an acceptable increase in opacity. The color measurements showed no significant change up to 1000 hours of aging.

**Keywords:** Electrical connection. Temperature sensor. Thermochromic materials. Waxes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Ligação; b) derivação em cabos elétricos [1].	19
Figura 2- Conector cunha utilizado em redes de distribuição elétrica.	19
Figura 3 - Conector cunha: a) alumínio; b) cobre estanhado; c) cobre [6].	23
Figura 4 - Aplicação de conector cunha de cobre estanhado com alicate bomba d'água [7].	23
Figura 5 - Aplicação de conector cunha de alumínio ou cobre com ferramenta de impacto [7].	23
Figura 6 - Temperaturas medidas com termovisores variando valores de emissividade e estado da superfície [13].	25
Figura 7 - Fontes de incertezas em medições de temperatura utilizando termovisor [14].	26
Figura 8 - Microcápsulas de pigmento termocrômico comercial [21].	28
Figura 9 - Princípio do funcionamento do sistema termocrômico envolvendo um corante leuco [26].	28
Figura 10 - Exemplos de cores de corantes leuco a) amarelo; b) vermelho; c) Verde [28].	29
Figura 11 - Comportamento termocrômico da lactona de violeta cristal [30].	29
Figura 12 - Protótipos e cabos, plugues de tomada e etiquetas contendo pigmentos termocrômicos [26].	30
Figura 13 - Classificação das ceras [32].	31
Figura 14 - Microscopias de parafina a) macrocristalina; b) microcristalina [44].	33
Figura 15 - Pigmento termocrômico a) alaranjado; b) azul turquesa.	36
Figura 16 - Desenho esquemático do sistema de controle.	41
Figura 17 - Espectro de difração do polipropileno com separação das contribuições cristalinas e amorfa do material [51].	43
Figura 18 - Ensaio em estufa com as fitas termoindicadoras.	45
Figura 19 - Ensaio elétrico com fitas termoindicadoras.	46
Figura 20 - Fitas termoindicadoras antes do envelhecimento na câmara de intemperismo artificial.	47
Figura 21 - Fitas termoindicadoras após a) 168 horas; b) 341 horas de envelhecimento na câmara de intemperismo artificial.	47
Figura 22 - Tinta vermelha, preta, azul e verde antes e após transição de cor.	48

Figura 23 – Separação da tinta azul: a) pigmento; b) base. ....	48
Figura 24 - Análise de espectroscopia na região do infravermelho do pigmento da tinta ativada e não ativada. ....	49
Figura 25 - Região de interesse da análise de espectroscopia na região do infravermelho do pigmento da tinta ativada e não ativada. ....	49
Figura 26 - Comportamento termocrômico irreversível da lactona de violeta cristal. ....	50
Figura 27 - Ensaio em estufa com as tintas termocrômicas irreversíveis a base d'água. ....	51
Figura 28 - Ensaio elétrico com tintas termocrômicas irreversíveis a base d'água. ....	52
Figura 29 - Conector com tinta vermelha termocrômica irreversível a base d'água (60°C) durante ensaio elétrico. ....	53
Figura 30 - Conector com tinta preta termocrômica irreversível a base d'água (70°C) durante ensaio elétrico. ....	53
Figura 31 - Conector com tinta azul termocrômica irreversível a base d'água (80°C) durante ensaio elétrico. ....	54
Figura 32 - Conector com tinta verde termocrômica irreversível a base d'água (90°C) durante ensaio elétrico. ....	54
Figura 33 - Tinta vermelha, preta, azul e verde antes e após transição de cor, após 119 horas na câmara de intemperismo artificial. ....	55
Figura 34 - Tintas termocrômicas irreversíveis resistentes à água antes e após a transição de cor. ....	56
Figura 35 - Conector com tinta vermelha termocrômica irreversível resistente à água (60°C) durante ensaio elétrico. ....	56
Figura 36 - Conector com tinta vermelha termocrômica irreversível resistente à água (70°C) durante ensaio elétrico. ....	57
Figura 37 - Conector com tinta azul termocrômica irreversível resistente à água (80°C) durante ensaio elétrico. ....	57
Figura 38 - Tintas termocrômicas irreversíveis resistentes à água antes da transição de cor, após 168 horas na câmara de intemperismo artificial. ....	58
Figura 39 - Tintas termocrômicas irreversíveis resistentes à água após a transição de cor, após 168 horas na câmara de intemperismo artificial. ....	58
Figura 40 - Pigmentos termocrômicos incorporados na tinta de poliuretana antes e após transição de cor. ....	59
Figura 41 - Curva calorimétrica do pigmento alaranjado obtida pelo DSC. ....	60

Figura 42 - Curva calorimétrica do pigmento azul turquesa obtida pelo DSC. ....	60
Figura 43 - Curva calorimétrica do pigmento alaranjado, com dois picos endotérmicos, obtida pelo DSC.....	61
Figura 44 - Curva calorimétrica do pigmento azul turquesa, com dois picos endotérmicos, obtida pelo DSC.....	61
Figura 45 - Análise de espectroscopia na região do infravermelho do pigmento alaranjado e do pigmento azul turquesa. ....	62
Figura 46 - Estrutura química da melamina-formaldeído [54]. ....	62
Figura 47 - Microcápsulas presentes no pigmento termocrômico alaranjado em duas ampliações. ....	63
Figura 48 - Microcápsulas presentes no pigmento termocrômico azul turquesa em duas ampliações. ....	63
Figura 49 - Conector com pigmento termocrômico reversível alaranjado incorporado em tinta poliuretana durante ensaio elétrico.....	64
Figura 50 - Conector com pigmento termocrômico reversível azul turquesa incorporado em tinta poliuretana durante ensaio elétrico.....	65
Figura 51 - Pigmentos termocrômicos incorporados na tinta de poliuretana antes e após 168 horas na câmara de intemperismo artificial. ....	65
Figura 52 – Esquema do sensor de temperatura desenvolvido. ....	67
Figura 53 - Sensor de temperatura: a) cera com pigmento roxo; b) cera com pigmento e cera pura; c) sistema final após aquecimento. ....	67
Figura 54 - Sensor de temperatura: a) parafina com pigmento roxo; b) parafina com pigmento e parafina pura; c) sistema final após aquecimento. ....	68
Figura 55 - Curva calorimétrica da cera de polietileno. ....	68
Figura 56 - Curva calorimétrica da parafina. ....	69
Figura 57 - Ensaio em estufa com a cera de polietileno.....	70
Figura 58 - Ensaio em estufa com a parafina.....	70
Figura 59 - Ensaio elétrico com a cera de polietileno.....	71
Figura 60 - Ensaio elétrico com a parafina.....	71
Figura 61 - Curvas calorimétricas da cera de polietileno em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento. ....	73
Figura 62 - Curvas calorimétricas da cera de polietileno com 0,5% antioxidante em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	74

Figura 63 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com 0,5% antioxidante e 0,5% fotoestabilizante, em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	74
Figura 64 - Amostras de cera de polietileno antes e após envelhecimento acelerado. ....	75
Figura 65 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno sem aditivos.....	75
Figura 66 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com 0,5% antioxidante. ....	75
Figura 67 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com 0,5% antioxidante e 0,5% fotoestabilizante. ....	76
Figura 68 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com pigmento violeta A em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	76
Figura 69 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com pigmento violeta A com 0,5% antioxidante, em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	77
Figura 70 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com pigmento violeta A com 0,5% antioxidante e 0,5% fotoestabilizante, em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento. ....	77
Figura 71 - Amostras de cera de polietileno com pigmento violeta a antes e após envelhecimento acelerado. ....	78
Figura 72 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com pigmentação violeta a sem aditivos. ....	78
Figura 73 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com pigmentação violeta a e com antioxidante. ....	78
Figura 74 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com pigmentação violeta a e com antioxidante e fotoestabilizante. ....	79
Figura 75 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com pigmento violeta B em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	79

Figura 76 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com pigmento violeta B com 0,5% antioxidante, em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	80
Figura 77 - Curva calorimétrica da cera de polietileno com pigmento violeta B com 0,5% antioxidante e 0,5% fotoestabilizante, em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento. ....	80
Figura 78 - Amostras de cera de polietileno com pigmento violeta B após envelhecimento acelerado. ....	81
Figura 79 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com pigmentação violeta B sem aditivos.....	81
Figura 80 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com pigmentação violeta B com antioxidante..	81
Figura 81 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de cera de polietileno com pigmentação violeta B com antioxidante e fotoestabilizante. ....	82
Figura 82 - Curva calorimétrica da composição 50% cera de polietileno e 50% parafina em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento. ....	83
Figura 83 - Curva calorimétrica da composição 50% cera de polietileno e 50% parafina com 0,5% antioxidante em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento.....	83
Figura 84 - Curva calorimétrica da composição 50% cera de polietileno e 50% parafina com 0,5% antioxidante e 0,5% fotoestabilizante em função do tempo de envelhecimento: a) primeira; b) segunda varredura de aquecimento. ....	83
Figura 85 - Amostras de 50% cera de polietileno 50% parafina após envelhecimento acelerado. ....	84
Figura 86 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de 50% cera de polietileno 50% parafina sem aditivos. ....	84
Figura 87 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de 50% cera de polietileno 50% parafina com antioxidante. ....	85
Figura 88 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de 50% cera de polietileno 50% parafina com antioxidante e fotoestabilizante. ....	85
Figura 89 - Curva calorimétrica das composições de cera de polietileno e parafina.	86

Figura 90 - Área referente ao primeiro pico endotérmico das composições de cera de polietileno e parafina. ....	87
Figura 91 - Área referente ao segundo pico endotérmico das composições de cera de polietileno e parafina. ....	87
Figura 92 - Espectros de difração das composições de cera de polietileno e parafina. ....	88
Figura 93 - Cristalinidade das composições de cera de polietileno e parafina obtidas pelo DRX.....	88
Figura 94 - Temperaturas de transições obtidas pela análise de DMA. ....	89
Figura 95 - Amostras de filme de policarbonato antes e após envelhecimento acelerado. ....	91
Figura 96 - Quantidade de vermelho, verde e azul respectivamente, presente nas amostras de filme de policarbonato. ....	92
Figura 97 - Resultados de medidas de brilho a 60° para o filme de policarbonato. ..	92
Figura 98 - Tensão de ruptura do filme de policarbonato novo e envelhecido a 1500 e 2000 horas. ....	93
Figura 99 - Alongamento do filme de policarbonato novo e envelhecido a 1500 e 2000 horas. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conexões compatíveis de acordo com o material do conector cunha. ....	22
Tabela 2 - Lista de materiais utilizados nesse trabalho. ....	34
Tabela 3 - Faixas de temperatura das fitas termoindicatoras. ....	35
Tabela 4 - Temperaturas de transição de cor das tintas termocrômicas à base d'água. ....	35
Tabela 5 - Temperaturas de transição de cor das tintas termocrômicas resistentes a água. ....	35
Tabela 6 - Formulações estudadas para cada tipo de pigmento. ....	37
Tabela 7 - Formulações estudadas para a composição 50/50% (m/m) de cera e párafina ....	38
Tabela 8 – Caracterização dos materiais ....	44
Tabela 9 - Atribuição de bandas do pigmento da tinta no FTIR. ....	50
Tabela 10 - Dados obtidos pela curva calorimétrica dos pigmentos termocrômicos reversíveis. ....	61
Tabela 11 - Atribuição de bandas dos pigmentos termocrômicos. ....	63



## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DRX	Difração de Raio X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
KBr	Brometo de potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVA	Álcool-polivinílico
UV	Ultravioleta
$W_C$	Grau de cristalinidade
$I_C$	Integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalino
$I_A$	Integração das intensidades de espalhamento da banda amorfa
$K_X$	Fator de proporcionalidade para determinação da cristalinidade.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS</b>	21
2.1. OBJETIVO GERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	22
3.1. CONEXÃO ELÉTRICA	22
3.2. TERMOCROMISMO	27
3.3. CERAS	31
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
4.1. MATERIAIS	34
4.1.1. Fitas termoindicatoras	35
4.1.2. Tintas termocrômicas	35
4.1.3. Pigmentos termocrômicos	36
4.2. METODOLOGIA	36
4.2.1. Fitas termoindicatoras	36
4.2.2. Tintas termocrômicas irreversíveis	36
4.2.3. Pigmentos termocrômicos reversíveis	37
4.2.4. Cera de polietileno contendo aditivos e pigmentos	37
4.2.5. Composição contendo 50% cera de polietileno e 50% parafina e aditivos	38
4.2.6. Composições de cera de polietileno e parafina	38
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
4.3.1. Análise térmica	39
4.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.3.3. Envelhecimento em câmara de intemperismo artificial	39
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
4.3.5. Verificação das transições termocrômicas por aquecimento em estufa	40
4.3.6. Verificação das transições termocrômicas por aquecimento com corrente elétrica	40
4.3.7. Medidas de cor	42
4.3.8. Medidas de brilho	42

4.3.9.	Difração de Raio X (DRX).....	42
4.3.10.	Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	43
4.3.11.	Propriedades mecânicas .....	43
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>45</b>
5.1.	FITAS TERMOINDICADORAS .....	45
5.2.	TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS - A BASE D'ÁGUA .....	48
5.3.	TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS - RESISTENTES À ÁGUA ... .....	56
5.4.	TINTAS PREPARADAS COM PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS REVERSÍVEIS.....	59
5.5.	DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE TEMPERATURA COM CERAS..	67
5.6.	COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO CONTENDO ADITIVOS E PIGMENTOS .....	73
5.6.1.	Cera de polietileno sem pigmento .....	73
5.6.2.	Cera de polietileno com pigmento violeta A.....	76
5.6.3.	Cera de polietileno com pigmento violeta B.....	79
5.7.	COMPOSIÇÃO CONTENDO 50% CERA DE POLIETILENO E 50% PARAFINA E ADITIVOS.....	82
5.8.	COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA .....	86
5.9.	FILME DE POLICARBONATO.....	91
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>7.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O sistema elétrico de energia é composto basicamente de três grandes sistemas: geração, transmissão e distribuição de energia elétrica. Para realizar ligações ou derivações elétricas (Figura 1) em fios e cabos de transmissão e distribuição de energia, são utilizados conectores cunha (Figura 2).

Em casos de superaquecimento em conexões elétricas ocasionados, principalmente, devido à má instalação desses conectores na linha, o fornecimento de energia elétrica fica comprometido. Além disso, outros fatores também contribuem para ocasionar danos físicos à essas conexões, tais como: acúmulo de sedimentos, fadiga, desgaste natural, severas condições operacionais e o crescente aumento do consumo de energia que ocasiona sobrecarga nos equipamentos.

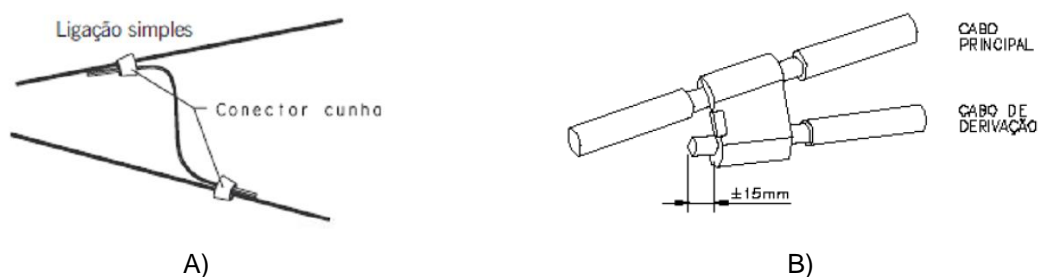


FIGURA 1 - A) LIGAÇÃO; B) DERIVAÇÃO EM CABOS ELÉTRICOS [1].

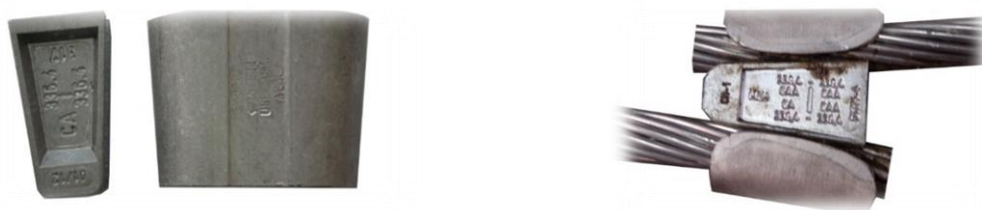


FIGURA 2- CONECTOR CUNHA UTILIZADO EM REDES DE DISTRIBUIÇÃO ELÉTRICA.

Para reduzir ou evitar interrupções no fornecimento de energia, é necessário realizar uma manutenção preventiva a fim de identificar esse tipo de falha. Porém a taxa de degradação dos conectores de energia utilizados em campo não pode ser determinada com precisão, o que torna difícil a programação do tempo de manutenção.

Atualmente são utilizados equipamentos de termovisão para monitorar o surgimento de pontos quentes em contatos físicos, uma vez que a grande maioria das falhas dos sistemas elétricos é acompanhada ou precedida de fenômenos

térmicos. Tais efeitos térmicos ocorrem com a evolução de processos de corrosão ou mau contato que aumentam a resistência elétrica do material da conexão, dissipando energia por efeito Joule [2,3]. Todavia, além deste monitoramento apresentar incertezas devido as diferentes características de emissividade térmica dos materiais utilizados nas conexões e condições do ambiente, possui alto custo. Tendo em vista os fatores supracitados torna-se fundamental o desenvolvimento de tecnologias que permitam um monitoramento contínuo das conexões do sistema elétrico, principalmente de redes de distribuição, a fim de minimizar a taxa de falha e garantir maior confiabilidade ao sistema elétrico.

Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos da aplicação de materiais termocrômicos como indicadores de aquecimento de conectores, bem como o desenvolvimento e aplicação de um dispositivo utilizando cera de polietileno, parafina e pigmentos capazes de sinalizar, de acordo com a temperatura, que a conexão elétrica apresenta falhas e, portanto, precisa ser substituída.

## **2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Desenvolver um dispositivo capaz de indicar o sobreaquecimento em conexões elétricas.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Selecionar e caracterizar materiais termocrômicos e outros materiais como as ceras que apresentem transição na faixa de temperatura de interesse.

Testar a aplicabilidade dos materiais selecionados para utilização como sensores de temperatura em conexões elétricas.

Avaliar suas propriedades e desempenho em laboratório quando submetidos a ambientes controlados de temperatura, radiação UV, tensão e corrente.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. CONEXÃO ELÉTRICA

Nas redes de distribuição e transmissão, em certas situações há necessidade de se realizar conexões elétricas entre circuitos, equipamentos e ramais. Para se realizar estas conexões são utilizados conectores que permitem a passagem ininterrupta de corrente elétrica entre as superfícies de contato [3]. Para que tal evento ocorra, é preciso que o contato entre as superfícies dos metais envolvidos na conexão seja perfeito.

Os conectores cunhas são utilizados em conexões elétricas envolvendo fios e cabos de alumínio e cobre. De acordo com o material do conector é possível realizar conexões compatíveis com as seguintes combinações: alumínio-alumínio, alumínio-cobre e cobre-cobre [4,5], conforme detalhado na Tabela 1. A seleção do tamanho do conector depende principalmente do tipo de cabo e dos diâmetros dos condutores, bem como a finalidade da conexão (ramal de ligação ou derivação). Sendo assim, cada fabricante possui uma tabela que auxilia nessa escolha. Os diferentes tipos de conectores cunha estão ilustrados na Figura 3.

A instalação dos conectores cunha é executada por ferramentas apropriadas para a aplicação. Para os conectores cunha de cobre estanhado, a aplicação é feita por meio de alicates tipo bomba d'água de 12 polegadas (Figura 4) [4,5]. Já as conexões de alumínio ou cobre são utilizadas ferramentas de impacto (Figura 5), cuja força de detonação é obtida através de cartuchos de carga explosiva. De acordo com a ferramenta específica, esses cartuchos podem ser de espoleta interna ou externa, plásticos ou metálicos [4,5].

TABELA 1 - CONEXÕES COMPATÍVEIS DE ACORDO COM O MATERIAL DO CONECTOR CUNHA.

	Alumínio-alumínio	Alumínio-cobre	Cobre-cobre
Conector cunha de alumínio	✓	✓	x
Conector cunha de cobre estanhado	✓	✓	✓
Conector cunha de cobre	x	x	✓

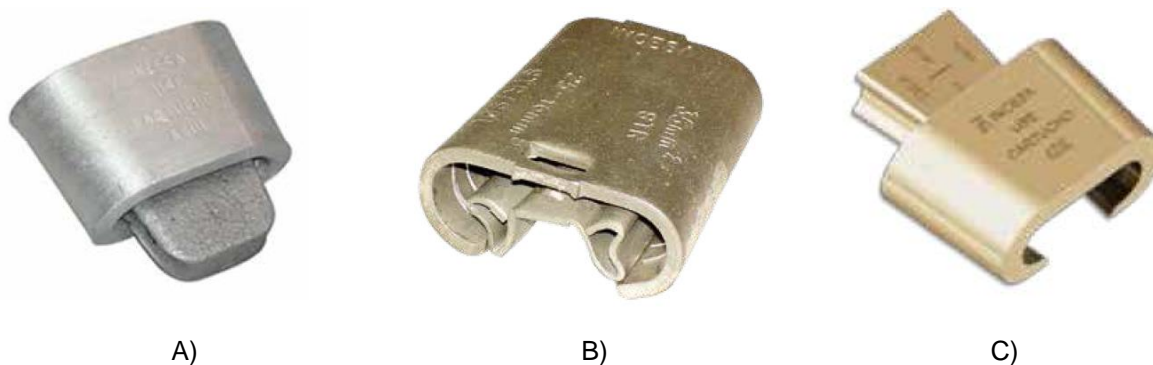


FIGURA 3 - CONECTOR CUNHA: A) ALUMÍNIO; B) COBRE ESTANHADO; C) COBRE [6].

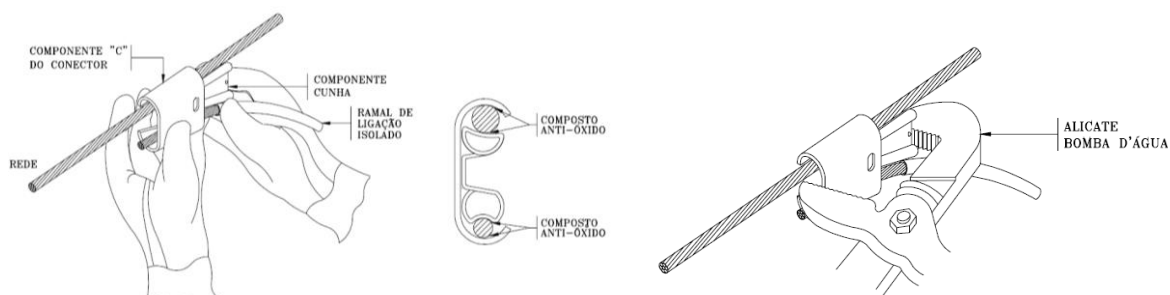


FIGURA 4 - APLICAÇÃO DE CONECTOR CUNHA DE COBRE ESTANHADO COM ALICATE BOMBA D'ÁGUA [7].

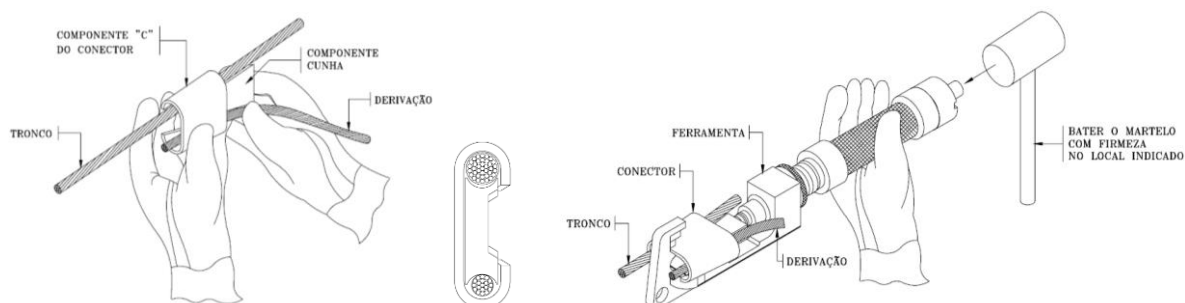


FIGURA 5 - APLICAÇÃO DE CONECTOR CUNHA DE ALUMÍNIO OU COBRE COM FERRAMENTA DE IMPACTO [7].

Os defeitos decorrentes da má instalação de conexões elétricas seja por uso inadequado das ferramentas ou pela escolha incorreta do cartucho de detonação, que é específico e adequado para cada tipo de conector, refletem no aumento das perdas no sistema elétrico. Tais condutas resultam em constantes interrupções no fornecimento de energia elétrica e, conseqüentemente, com a insatisfação dos consumidores.

Além de problemas durante a instalação, outros fatores também contribuem na ocorrência da falha da conexão por sobreaquecimento. A desvantagem em se



utilizar o metal alumínio na confecção dos conectores, por exemplo, é que suas superfícies possuem uma elevada afinidade com o oxigênio atmosférico levando à formação de uma camada passivante de óxido de alumínio na superfície exposta do metal [8]. Além disso, a tendência de apresentar fenômenos de fluência e relaxação de tensões mecânicas, a susceptibilidade de corrosão galvânica e o elevado coeficiente de dilatação, promovem, entre outros, o fenômeno de desgaste por fricção na superfície deste metal [9]. Essa configuração resulta na ocorrência da falha da conexão por sobreaquecimento. O processo de degradação resulta em aumento da resistência elétrica do material, acarretando em perdas por efeito Joule e, em alguns casos a interrupção no fornecimento de energia [3].

Assim, a temperatura é um parâmetro que pode indicar a condição de funcionamento deste equipamento elétrico. O monitoramento da temperatura em conexões instaladas em campo pode ser realizado através de medições diretas ou indiretas. As medições diretas compreendem os sensores de contato, tais como: termopares, detectores de resistência à temperatura e termômetros. Porém, devido à fiação extensa necessária para trazer os dados de temperatura para o centro de aquisição para processamento, eles não são a melhor escolha para realizar o monitoramento [3].

As medições indiretas de temperatura são realizadas com sensores de infravermelho, denominados de termovisores [10,11]. Tal técnica, apesar de não ser invasiva, apresenta deficiências relacionadas à exatidão da medida da temperatura. Como os termovisores não medem temperatura diretamente e sim a radiação, existem influências e limitações nesse processo que podem induzir a um diagnóstico incorreto ou até mesmo incapacitar a detecção do defeito. A utilização de um valor inadequado de emissividade, parâmetro necessário a ser informado ao equipamento durante a medição, a variação de corrente de carga do equipamento inspecionado e componentes de pequena dimensão a grandes distâncias são exemplos de fatores que dificultam a inspeção termográfica [12].

A emissividade é uma propriedade de superfície que determina a capacidade dessa superfície em emitir radiação. Os valores de emissividade vão de zero (refletor perfeito) a um, referente a um “corpo negro”. A emissividade pode variar de acordo com o material, com a sua superfície, estado de degradação e, em alguns tipos de materiais, de acordo com a temperatura do objeto que se deseja medir. Esta tem grande dependência da estrutura e geometria da superfície do material medido [2].

NETO, E. T. W. e seus colaboradores [13] elaboraram um estudo realizando medidas com termovisores a uma distância de um metro de um mesmo isolador de porcelana marrom, conforme ilustra a Figura 6. Nota-se diferenças significativas nas medidas de temperaturas em função do valor de emissividade usado, assim como o estado de degradação do equipamento (limpo ou sujo).

Além desses fatores que interferem na inspeção termográfica, as medições realizadas em ambientes externos também estão sujeitas às condições ambientais do local, conforme ilustra a Figura 7, tais como: radiação solar, atenuação atmosférica, temperatura, velocidade do vento, precipitação, variação de umidade e distância do inspetor ao equipamento. Esses fatores devem ser considerados como fontes de incertezas em tais medições [14].

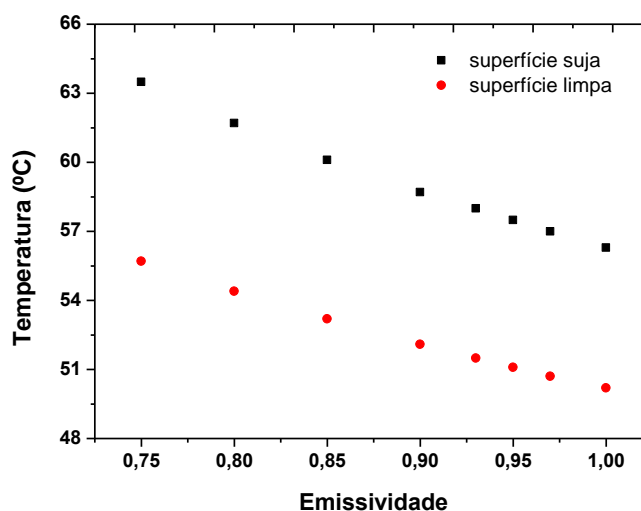


FIGURA 6 - TEMPERATURAS MEDIDAS COM TERMOVISORES VARIANDO VALORES DE EMISSIVIDADE E ESTADO DA SUPERFÍCIE [13].

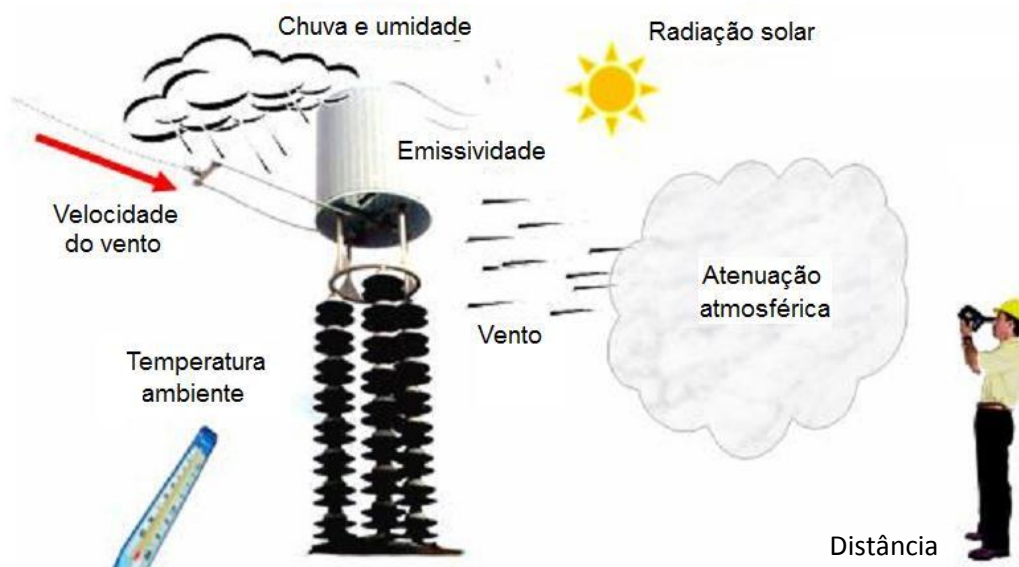


FIGURA 7 - FONTES DE INCERTEZAS EM MEDIÇÕES DE TEMPERATURA UTILIZANDO TERMOVISOR [14].

Dentre as novas tecnologias usadas no monitoramento do sobreaquecimento, destaca-se o uso de sensores termosensíveis [3]. Por meio do efeito de termocromismo, em que se observa mudança de cor em função da temperatura, é possível estimar a temperatura atingida sem o uso de equipamentos sofisticados [3]. Além dessa tecnologia, nesse trabalho será apresentado um estudo com materiais, como as ceras, que possuem transições de fase com efeito sinalizador de temperatura.

### 3.2. TERMOCROMISMO

O termocromismo é o fenômeno de alteração de coloração de alguns materiais em resposta a mudanças de temperatura. Esse fenômeno pode ser observado em compostos inorgânicos ou orgânicos.

Nos compostos inorgânicos a ocorrência do termocromismo pode ser ocasionada por fatores como transições de fase e variações na esfera de coordenação (mudanças na estrutura geométrica em complexos). Já nos compostos orgânicos o termocromismo pode ocorrer, dentre outras possibilidades, devido a reações químicas reversíveis, rearranjos moleculares ou mudanças conformacionais [15,16].

Existem várias classes de materiais termocrômicos, como o cristal líquido, polímeros conjugados e os corantes leuco. Este sistema pode exibir tanto alterações de cor reversíveis ou irreversíveis quando expostas ao aquecimento, incluindo colorida para incolor, incolor para colorido e de cor à cor [16-18].

Os corantes leuco, materiais utilizados neste trabalho, são sistemas orgânicos comercialmente conhecidos como pigmentos termocrômicos microencapsulados compostos de:

- composto cromogênico doador de elétron sensível a alterações de pH (corante leuco),
- acceptor de elétron, geralmente um ácido fraco (desenvolvedor de cor)
- componente de matriz (solvente não volátil hidrofóbico) [17,19,20]

Os componentes são misturados em proporções específicas e são microencapsulados para proteger o sistema em aplicações subseqüentes [15]. De acordo com a literatura essa microcápsula é geralmente composta de melamina-formaldeído [21]. A Figura 8 ilustra uma microscopia eletrônica de varredura de um pigmento termocrômico microencapsulado comercial.

O princípio de funcionamento desse sistema termocrômico está representado na Figura 9. Esses sistemas são coloridos no estado sólido em virtude da interação entre o corante leuco e o desenvolvedor (ácido fraco). Com o incremento de temperatura ocorre a fusão do solvente, tornando o sistema incolor. No estado fundido o solvente funciona como um inibidor da reação de formação de cor [16,17,22,23]. Sendo assim, a temperatura de fusão do solvente corresponde-se à temperatura de transição de cor desses materiais [23-25].

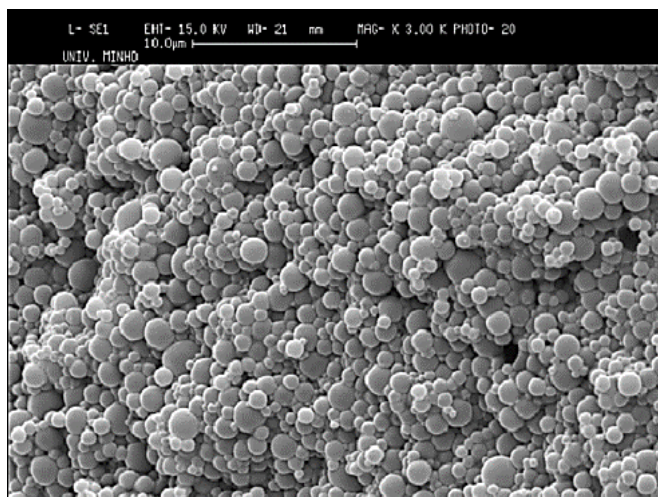


FIGURA 8 - MICROCAPSULAS DE PIGMENTO TERMOCRÔMICO COMERCIAL [21].

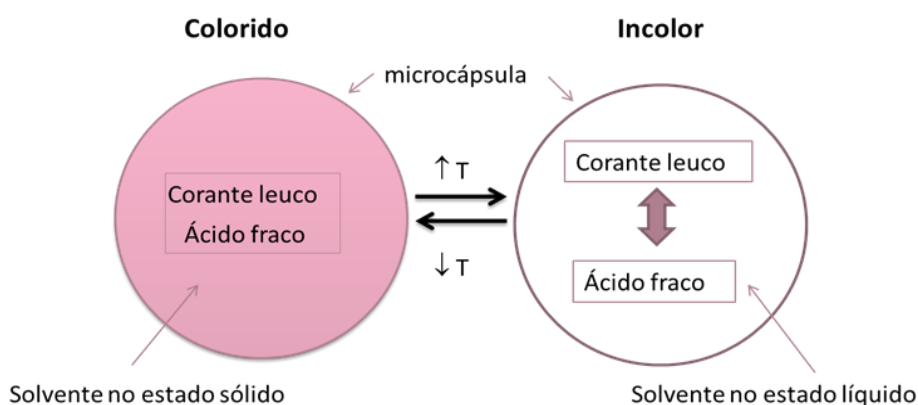


FIGURA 9 - PRINCÍPIO DO FUNCIONAMENTO DO SISTEMA TERMOCRÔMICO ENVOLVENDO UM CORANTE LEUCO [26].

Essa mudança de coloração geralmente é reversível. No entanto, pigmentos termocrômicos podem ser fabricados para mudar de coloração apenas uma vez, quando uma determinada temperatura pré-selecionada é atingida. Esta mudança irreversível envolve o uso de ácido mais forte dentro da microcápsula que impede ainda mais qualquer troca de elétrons [24,26].

Esse sistema orgânico termocrômico possui vantagens como: transição de cor sensível a pequenas mudanças na temperatura; flexibilidade na escolha da temperatura de ativação por escolha do solvente (desde -10°C a 70°C) e grande variedade de cores (Figura 10) como, por exemplo, amarelo, vermelho e verde [22,27].

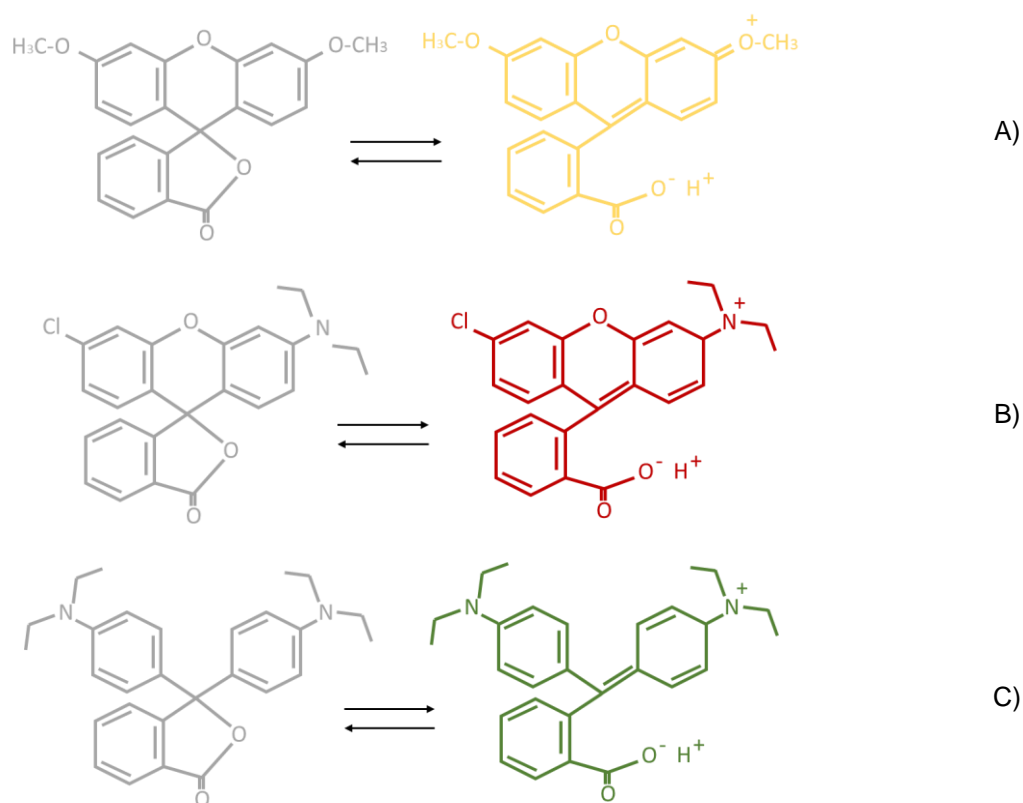


FIGURA 10 - EXEMPLOS DE CORES DE CORANTES LEUCO A) AMARELO; B) VERMELHO; C) VERDE [28].

Os corantes leuco mais comumente utilizados pertencem à classe dos espirolactonas. Um exemplo comum de corante leuco termocrômico é a lactona de violeta cristal (Figura 11). Em seu estado fundamental o corante é azul. Ao ter sua temperatura aumentada, o anel se fecha tornando o sistema incolor. Com resfriamento, retorna ao seu estado inicial, colorido [29,30]. Esse tipo de pigmento pode ter aplicação industrial variada, desde a indústria de brinquedos até a aplicações na área de segurança, como os sinais de trânsito que mudam de cor no início de condições de congelamento [24].

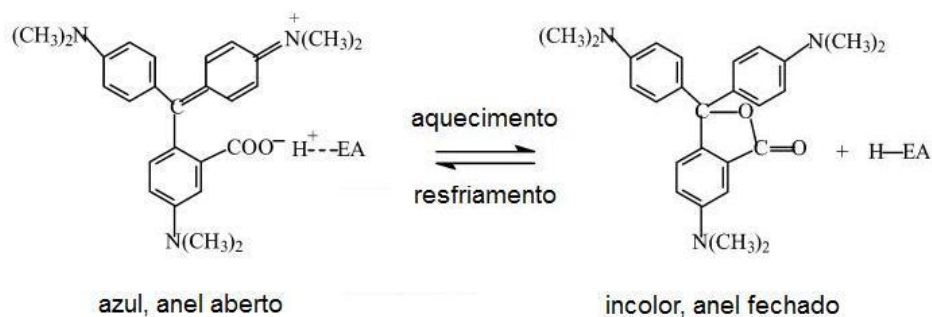


FIGURA 11 - COMPORTAMENTO TERMOCRÔMICO DA LACTONA DE VIOLETA CRISTAL [30].

OGRODNIK, W. [26], sabendo desse conceito de utilizar materiais termocrômicos na área de segurança, criou protótipos de cabos, plugues de tomada e etiquetas (Figura 12) com a finalidade de alertar o sobreaquecimento elétrico. Os pigmentos termocrômicos foram incorporados ao polímero ou tinta e quando aquecidos perderam sua coloração. Sendo assim, quando os cabos são submetidos a uma sobrecarga, visualiza-se a cor branca devido ao desaparecimento da coloração do pigmento termocrômico (azul ou verde) indicando que há um aquecimento.

Já os plugues de tomada quando aquecidos passam da cor roxa para a rosa. A coloração roxa se dá em virtude da composição de pigmentos comuns e termocrômicos. O pigmento termocrômico azul ao se misturar com o pigmento comum rosa origina a cor roxa. Ao ser aquecido, desaparece o azul evidenciando-se a cor rosa.

Por fim, as etiquetas possuem um pigmento termocrômico preto incorporado em uma tinta. Com o aumento da temperatura passam para o incolor, revelando a mensagem inicialmente escondida de “perigo”.

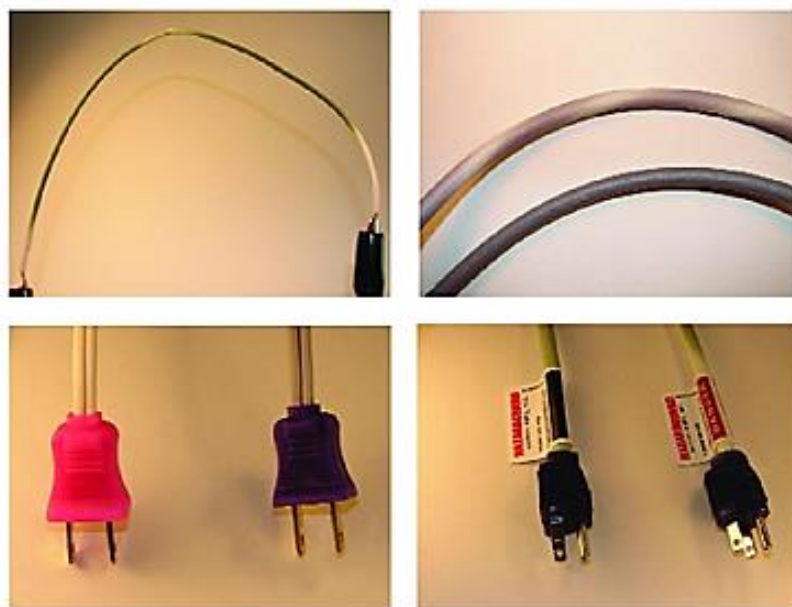


FIGURA 12 - PROTÓTIPOS E CABOS, PLUGUES DE TOMADA E ETIQUETAS CONTENDO PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS [26].

### 3.3. CERAS

As ceras abrangem uma ampla gama de produtos, e podem ser de origem orgânica natural (animal, vegetal ou mineral) ou sintéticas [31]. Na Figura 13 está ilustrada uma classificação dos diferentes tipos de cera.

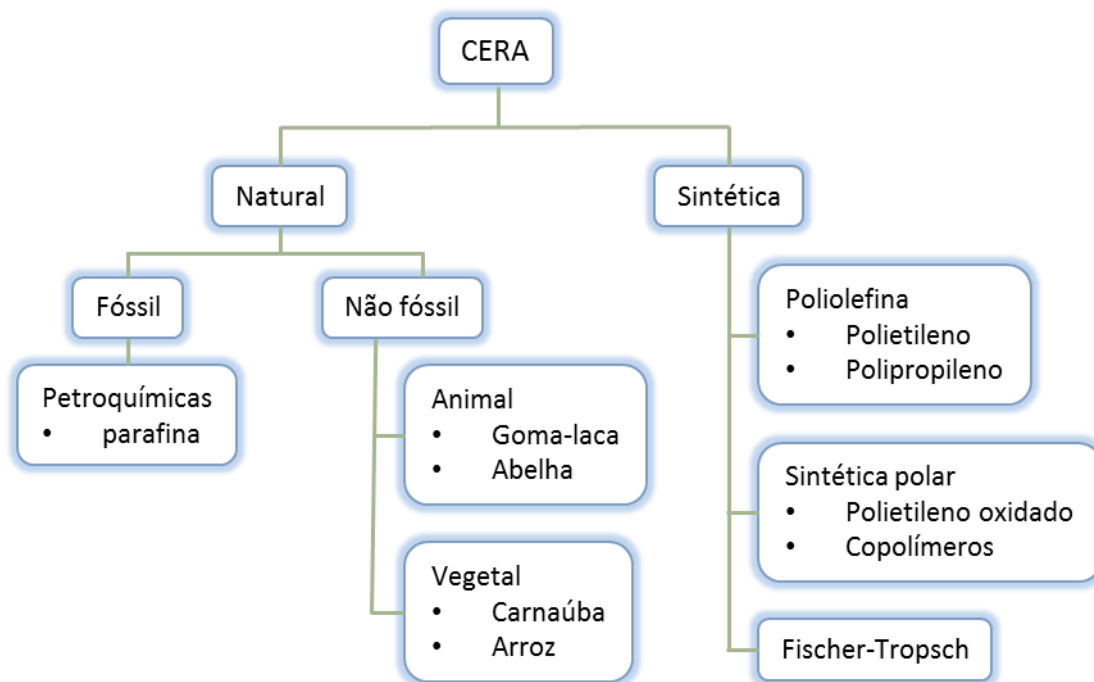


FIGURA 13 - CLASSIFICAÇÃO DAS CERAS [32].

Dentro do grupo das ceras encontramos a parafina, de origem natural, e a cera de polietileno, de origem sintética, que foram os materiais utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

As ceras de polietileno podem ser obtidas por meio de três processos distintos: síntese direta a partir do monômero etileno, degradação térmica do polímero polietileno e por separação da cera como subproduto formado na polimerização do polietileno [32]. A diferença entre o polímero e a cera está no número de unidades de repetições do monômero etileno, e isso reflete diretamente na massa molecular. A cera de polietileno possui entre 200 a 1000 g/mol, já o polímero está na faixa de 10.000 a 6.000.000 g/mol [33].

Para a síntese direta da cera de polietileno a partir do monômero, são utilizadas tecnologias de baixa pressão que empregam o uso de catalisadores organometálicos, como por exemplo, o metalloceno. Com a utilização desse catalisador é possível obter uma cera com estrutura de cadeia linear contendo poucas e curtas cadeias laterais, e uma distribuição de peso molecular estreita. Os



produtos obtidos possuem um elevado grau de cristalização e densidade de 0,92 - 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Eles são caracterizados pela estabilidade térmica elevada, são frágeis e duros, com ponto de fusão com valores até 127°C, dependendo da distribuição de massa molecular no material [32]. As tecnologias que empregam polimerização à alta pressão raramente são utilizadas para preparação restrita de ceras a partir dos monômeros, devido aos custos elevados.

Para obtenção da cera a partir da degradação térmica do polímero polietileno utiliza-se o processo de pirólise de poliolefinas [34]. Esse processo pode, potencialmente, ser usado como uma forma de reciclagem de polímeros convertendo-os em matéria-prima para outros produtos (retornar até o monômero, por exemplo [35]) ou em combustíveis para geração de energia [34-37]. AL-SALEM e seus colaboradores [38] conduziram uma pirólise de polietileno de alta densidade em uma balança termogravimétrica a fim de avaliar o comportamento térmico de degradação do polímero a 500°C, 550°C e 600°C. Os produtos obtidos foram gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), líquidos não aromáticos (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) e aromáticos, ceras (>C<sub>11</sub>) e negro de carbono. A fração de cera obtida nesse processo foi de 44,1% a 65,8%.

Já o método de separação de cera como subproduto formado na polimerização do polietileno é dependente do tipo de tecnologia de produção de polietileno e do sistema de catalisador usado [32]. Geralmente, em processos de polimerização do polímero polietileno que se empregam alta pressão são formadas ceras como subprodutos. Neste caso, a separação se inicia na saída do reator contendo uma mistura de gás etileno não reagido, o polímero e cadeias formadas de baixo peso molecular. Separa-se primeiramente o polímero dos demais componentes. Posteriormente são separados o gás etileno das ceras [39].

As parafinas são hidrocarbonetos saturados obtidas a partir de frações do petróleo. Tais frações são misturas complexas compostas por um grande número de componentes. Consistem normalmente de uma mistura de alcanos diferentes contendo 18 a 55 átomos de carbono em sua cadeia. São comercializadas em várias classes [40], que se diferem pelos seus pontos de fusão, geralmente entre 30°C e 90°C. Quanto maior o número de carbonos em sua cadeia, maior será o peso molecular e, conseqüentemente, uma temperatura de fusão do material mais elevada [41,42,43]. São quimicamente inertes e estáveis, comercialmente disponíveis a um custo relativamente baixo [41]. Possuem aplicações em diversas

áreas, como farmacêutica, cosméticos, tratamento de papéis, tintas de impressão, entre outras [44].

As parafinas podem ser divididas em macrocristalinas e microcristalinas. Diferem entre si na composição e tamanhos de cristais que formam. As macrocristalinas são derivadas das frações de cera mais leves e medianas ( $C_{18}$ - $C_{30}$ ). São compostas geralmente de cadeias normais e cadeias pouco ramificadas, possuem grau de cristalização superior às microcristalinas e formam cristais maiores (Figura 14 a). As microcristalinas são geralmente obtidas a partir de frações mais pesadas ( $C_{40}$ - $C_{55}$ ) e consistem de cadeias altamente ramificadas, cíclicas e pequenas quantidades de compostos aromáticos. São capazes de formar cristais em dimensões microscópicas (Figura 14 b) [44,45].

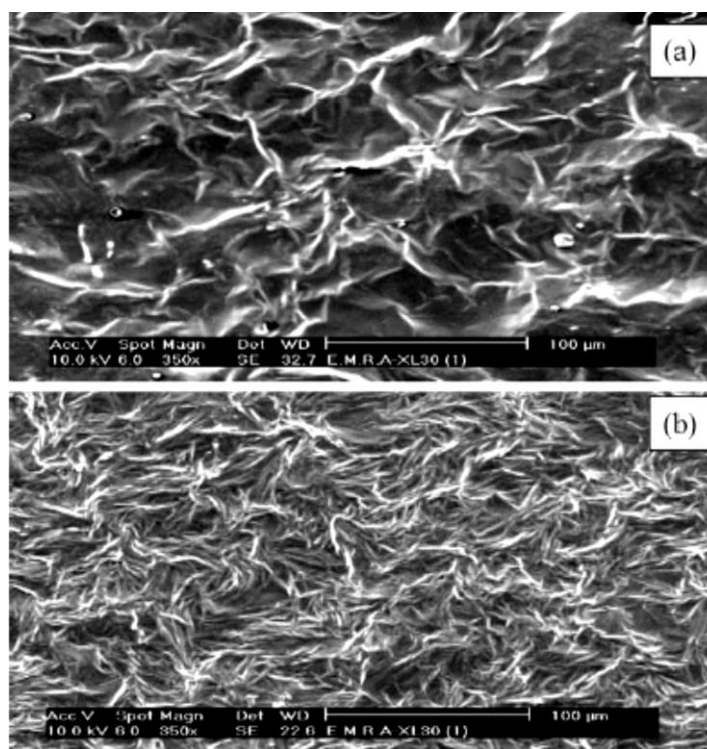


FIGURA 14 - MICROSCOPIAS DE PARAFINA A) MACROCRISTALINA; B) MICROCRISTALINA [44].

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, a metodologia, e os equipamentos utilizados nesse trabalho estão descritos a seguir.

##### 4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados para realização desse trabalho e algumas de suas características específicas são detalhados na Tabela 2.

TABELA 2 - LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS NESSE TRABALHO.

	Material	Nome comercial	Fornecedor
Materiais termocrômicos	Fitas termoindicadoras	-	Tracom
	Tintas termocrômicas irreversíveis	-	Colour Therm
	Pigmento termocrômico reversível	Alaranjado	New Colour Chem
	Pigmento termocrômico reversível	Azul turquesa	QCR Solutions Corp
Tintas	Condicionador de aderência de tintas	Galverette Branco Primer	Corzim Internacional do Paraná Ltda
	Tinta à base de PU	Interthane 870 Branco	Corzim Internacional do Paraná Ltda
	Diluyente da tinta	Redutor GTA 713	Corzim Internacional do Paraná Ltda
Ceras	Cera de polietileno	WAX 2000	AMC do Brasil
	Parafina industrial macrocristalina	PARAFINA BR 140/145°F - 1% e 2% óleo	Petrobrás
Aditivos	Antioxidante	Irganox B215 FF	BASF
	Fotoestabilizante	Tinuvin 791B	BASF
Pigmentos	Pigmento violeta A	Hostaperm Violeta RL Espec	Clariant
	Pigmento violeta B	-	Colorfix
Filme	Polycarbonato polido	Polycarbonato Cristal com 0,25 mm de espessura	Ades Point

#### 4.1.1. Fitas termoindicadoras

As fitas termoindicadoras são sistemas termocrômicos irreversíveis, ou seja, após serem ativados e atingirem a temperatura de mudança de cor, a cor muda e não se altera mais. São comercializadas para registrar de forma permanente a temperatura máxima atingida do objeto onde foram aplicadas. Sua coloração modifica de branco para preto quando a temperatura do nível é atingida. As faixas de temperaturas das fitas, conforme informada pelo fabricante, estão detalhadas na Tabela 3.

TABELA 3 - FAIXAS DE TEMPERATURA DAS FITAS TERMOINDICADORAS.

FITA	NÍVEIS	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)
A	10	40, 42, 44, 46, 49, 54, 60, 62, 65 e 71
B1	8	71, 77, 82, 88, 93, 99, 104 e 110
B2	10	77, 82, 88, 93, 99, 104, 110, 116, 121 e 127

#### 4.1.2. Tintas termocrômicas

Essas tintas possuem a característica de serem irreversíveis. São compostos de pigmentos orgânicos microencapsulados e que quando ativados, tornam-se coloridos. Foram avaliados dois tipos de tintas: à base d'água e resistentes à água. As respectivas temperaturas de transição de cor estão apresentadas nas Tabela 4 e 5.

TABELA 4 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DE COR DAS TINTAS TERMOCRÔMICAS À BASE D'ÁGUA.

COR	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE COR (°C)
Vermelho	60/65
Preto	70/75
Azul	80/85
Verde	90/95

TABELA 5 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DE COR DAS TINTAS TERMOCRÔMICAS RESISTENTES A ÁGUA.

COR	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE COR (°C)
Vermelho	60/65
Vermelho	70/75
Azul	80/85

#### 4.1.3. Pigmentos termocrômicos

Os pigmentos termocrômicos são microencapsulados e têm a característica de serem reversíveis. Quando aquecidos sua coloração desaparece, e quando resfriados retornam à sua cor. Foram usados cores alaranjado e azul turquesa, conforme ilustra a Figura 15. As temperaturas em que ocorre a transição de cor, de acordo com o fabricante, são 65°C e 69°C respectivamente.



FIGURA 15 - PIGMENTO TERMOCRÔMICO A) ALARANJADO; B) AZUL TURQUESA.

## 4.2. METODOLOGIA

### 4.2.1. Fitas termoindicatoras

As fitas, por serem auto adesivas, foram coladas em chapas de alumínio ou na própria superfície do conector para realização de estudos.

### 4.2.2. Tintas termocrômicas irreversíveis

As tintas tanto à base d'água como as resistentes à água já encontram-se prontas para aplicação. Para realização de testes, as tintas foram aplicadas diretamente sobre chapas de alumínio e na superfície do conector estudado.

Com o objetivo de investigar o comportamento termocrômico das tintas, realizou-se a separação do pigmento e da base para a tinta azul a base d'água. A separação foi realizada com auxílio de uma centrífuga de laboratório (Centrífuga Excelsa Baby I, marca Fanen, modelo 206) durante aproximadamente 100 minutos a 500 rpm. O sobrenadante constitui a base da tinta, e o precipitado o pigmento.

#### 4.2.3. Pigmentos termocrômicos reversíveis

Os pigmentos alaranjado e azul turquesa foram incorporados em base de tinta poliuretana branca. Como a tinta é bicomponente, a proporção de mistura foi de 90/10, ou seja, 90% da base da tinta e 10% do agente de cura. Foi adicionado à mistura cerca de 10% do diluente da tinta.

Na chapa de alumínio, aplicou-se primeiramente o condicionador de aderência de tintas para metais não ferrosos. Sobre essa camada, aplicou-se a tinta preparada com os pigmentos termocrômicos.

A tinta preparada com os pigmentos também foi aplicada sobre os conectores para estudo.

#### 4.2.4. Cera de polietileno contendo aditivos e pigmentos

Para se avaliar a fotodegradação da cera de polietileno, foram preparadas formulações contendo cera de polietileno, pigmento, antioxidante e fotoestabilizante. As composições estão detalhadas na Tabela 6. As amostras foram previamente fundidas em agitador magnético com aquecimento (marca QUIMIS, modelo Q 261) com temperatura de  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . A temperatura foi controlada com termômetro digital de superfície Salvterm 1200K. Em seguida, as composições fundidas foram colocadas em moldes de acrílico opacos e protegidas com um filme de policarbonato cristal.

TABELA 6 - FORMULAÇÕES ESTUDADAS PARA CADA TIPO DE PIGMENTO.

SEM PIGMENTO			
Amostra	Pigmento	Antioxidante	Fotoestabilizante
1	-	-	-
2	-	0,5%	-
3	-	0,5%	0,5%
PIGMENTO VIOLETA A			
Amostra	Pigmento	Antioxidante	Fotoestabilizante
1	0,5%	-	-
2	0,5%	0,5%	-
3	0,5%	0,5%	0,5%

PIGMENTO VIOLETA B			
Amostra	Pigmento	Antioxidante	Fotoestabilizante
1	0,5%	-	-
2	0,5%	0,5%	-
3	0,5%	0,5%	0,5%

#### 4.2.5. Composição contendo 50% cera de polietileno e 50% parafina e aditivos

Foi preparada a composição contendo 50/50% em massa de cera de polietileno e parafina contendo aditivos. As formulações desenvolvidas estão detalhadas na Tabela 7.

TABELA 7 - FORMULAÇÕES ESTUDADAS PARA A COMPOSIÇÃO 50/50% (M/M) DE CERA E PÁRAFINA

50% CERA DE POLIETILENO 50% PARAFINA			
Amostra	Pigmento	Antioxidante	Fotoestabilizante
1	-	-	-
2	-	0,5%	-
3	-	0,5%	0,5%

#### 4.2.6. Composições de cera de polietileno e parafina

Foram preparadas composições contendo 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 100% em massa de cera de polietileno em parafina. A mistura foi realizada agitador magnético com aquecimento (marca QUIMIS, modelo Q 261) até a completa fusão dos materiais sob agitação mecânica.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As condições das análises e ensaios estão detalhadas a seguir:

#### 4.3.1. Análise térmica

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em equipamento NETZSCH DSC modelo 204 F1, conforme norma ASTM D3418 [46].

Nos pigmentos termocrômicos e na tinta termocrômica a base d'água na cor azul, amostras de 5-10 mg foram submetidas a taxa de aquecimento a 10°C/min de 20°C a 250°C, temperatura constante em 250°C por 3 minutos, e em seguida resfriadas até 0°C na mesma taxa, em atmosfera inerte de nitrogênio.

Nos pigmentos termocrômicos amostras de 5-10 mg foram submetidas a taxa de aquecimento a 10°C/min de 30°C a 700°C em atmosfera inerte de nitrogênio.

Nas ceras, amostras de 5-10 mg foram submetidas a taxa de aquecimento a 10°C/min de 20°C a 150°C, temperatura constante em 150°C por 3 minutos, e resfriadas até 0°C na mesma taxa, temperatura constante em 0°C por 3 minutos e em seguida aquecidas novamente até 150°C a uma taxa de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. A segunda varredura de aquecimento tem o objetivo de eliminar o efeito da história térmica do material.

#### 4.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada de acordo com a norma ASTM E1252 [47] no Espectrofotômetro de Infravermelho Bomem – Hartmann & Braum, modelo MB series 100, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas no modo transmitância e a amostra foi preparada em pastilhas de brometo de potássio (KBr).

#### 4.3.3. Envelhecimento em câmara de intemperismo artificial

A câmara *Weather-Ometer*, simula um intemperismo artificial com as solicitações de um ambiente extremo. Essa câmara reproduz a incidência média de luz solar das 12:00 horas da Flórida (EUA), temperatura e períodos de chuva. Foi utilizada a câmara ATLAS, modelo Ci65, conforme norma ASTM G155 [48], com lâmpada de xenônio de 4500 - 6500 W resfriada por água pura, a temperatura do painel preto foi de 63°C ± 2°C, em umidade relativa de 50% ± 10, intensidade de radiação de 0,35 ± 0,05 W/m<sup>2</sup> a 340 nm, com sistemas de filtros interno e externo de



borossilicato, os ciclos foram contínuos de 102 min de luz e 18 min de luz e aspersão.

Nos materiais termocrômicos, o envelhecimento acelerado foi avaliado semanalmente (aproximadamente 168 horas). Uma vez que apresentassem sinais de degradação, o ensaio era interrompido. Caso contrário, o envelhecimento continuava por mais uma semana.

Na cera de polietileno contendo ou não aditivos e pigmentos, e a composição contendo 50% de cera de polietileno e 50% de parafina contendo ou não aditivos foram avaliadas em intervalos de 0, 250, 500, 1000 e 1500 horas.

O filme de policarbonato foi envelhecido por 0, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

#### 4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia foram obtidas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura marca Philips modelo XL30, com ampliações de 375X, 1000X, e 3000X. As amostras foram metalizadas na Metalizadora BAL-TEC modelo SCD 005, recobrando toda a superfície com ouro por pulverização catódica.

#### 4.3.5. Verificação das transições termocrômicas por aquecimento em estufa

Foram realizados testes para verificar as transições termocrômicas dos materiais sensores em estufa da marca ADAMO com circulação de ar. Os materiais foram colocados sobre uma placa de alumínio a fim de simular a superfície do conector. As temperaturas foram estabilizadas durante 24 horas para registro de fotos. Os valores de temperatura, a que se submeteu os sensores foram: 55°C, 65°C, 75°C, 85°C, 95°C e 105°C.

#### 4.3.6. Verificação das transições termocrômicas por aquecimento com corrente elétrica

Os materiais sensores foram testados nos conectores elétricos a fim de verificar sua aplicabilidade. O sistema foi montado com base na norma ABNT NBR 9326 [49]. Foram avaliados conectores com diâmetro de condutor de 180 mm<sup>2</sup>, e foram utilizados cabos CA 336,4 MCM. Foi montado um sistema de injeção de corrente composto de um transformador de indução de corrente alternada (fonte) 1/20 controlada por um variador de tensão de 100 A com 22 kW e um controlador de

temperatura modelo ET-3200A da Minipa, produzindo a corrente induzida necessária para se chegar à temperatura de ensaio.

Em cada conector foi colocado um termopar para realizar a medição das temperaturas. Foram utilizados termopares tipo K, adquirido com um sistema de aquisição de dados composto de um chassi da NI cDAQ-9174 e o transdutor de temperatura NI 9213 o qual eram controlados por meio de uma ferramenta computacional desenvolvida em linguagem Labview®.

A resistência de contato foi medida nos equalizadores utilizando-se um multímetro digital modelo ET-2615 da Minipa.

O sistema de controle foi realizado conforme o esquemático ilustrado na Figura 16. O ensaio elétrico foi realizado em duas condições distintas, que estão detalhadas a seguir:

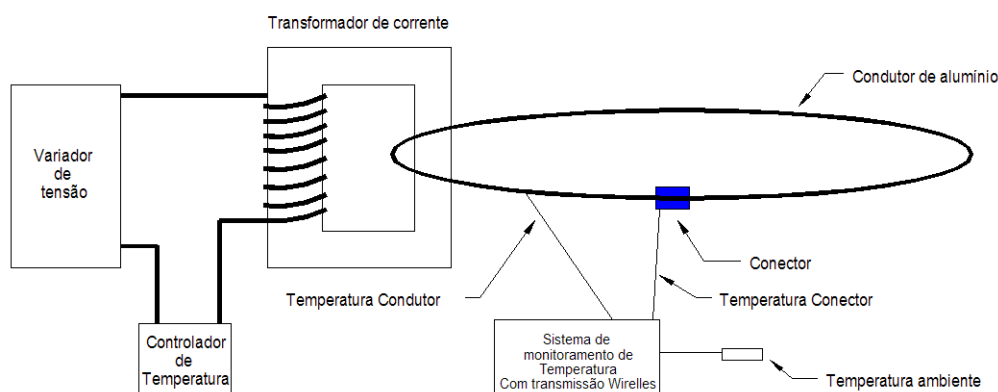


FIGURA 16 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE CONTROLE.

- Condição 1:

A temperatura do sistema foi estabilizada a um valor pré-definido para realizar o registro de fotos. Em seguida a temperatura foi elevada até o próximo patamar, com diferença de aproximadamente 10°C entre cada patamar.

- Condição 2:

A temperatura do sistema foi estabilizada em patamares durante 24 horas para realizar o registro de fotos. A temperatura de controle foi baseada na maior temperatura entre os conectores, desprezando a temperatura de referência do cabo. Os valores de temperatura, aos quais os sensores foram submetidos, foram: 55°C, 65°C, 75°C, 85°C, 95°C e 105°C.

#### 4.3.7. Medidas de cor

As medidas de cor foram realizadas com auxílio de um analisador de cor, modelo ACR-1023, fabricante Instrutherm, um colorímetro portátil. As medições são obtidas nas escalas RGB (*red*, *green* e *blue*), ou seja, a quantidade de vermelho, verde e azul presentes na amostra analisada. Quanto mais próximo os valores estiverem de 1023, mais branca será a amostra. Quanto mais próximo de 0, mais preta será a amostra.

#### 4.3.8. Medidas de brilho

As medidas de brilho foram realizadas com o Medidor de brilho especular *Glossmeter* 60°, modelo 162, fabricante SHEEN, de acordo com a norma ASTM D523-08 [50]. Em cada intervalo de tempo foram realizadas 5 medidas em triplicata.

#### 4.3.9. Difração de Raio X (DRX)

A análise de difração de raio X foi realizada no equipamento Shimadzu modelo MAXima\_X XRD7000, alvo de cobre, fonte de radiação K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,5402 Å. Os difratogramas foram obtidos com uma varredura de ângulos de difração (2 $\theta$ ) na faixa de 10° a 100°, com um passo de 0,02°/min e tempo de integração de 0,6 s, a tensão foi de 40kV e a corrente de 20 mA.

Os corpos de prova foram preparados com diâmetro de 20 mm e espessura de 2 mm. O cálculo da porcentagem cristalina foi realizado no próprio software que realiza a análise, XRD 7000 V 5.0: *Cristallinitty*, que segue a seguinte relação:

$$W_c(\%) = \frac{I_c}{I_c + K_X I_A} \times 100$$

Onde:

$W_c$  é o grau de cristalinidade

$I_c$  e  $I_A$  são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalino e banda amorfa respectivamente;

$K_X$  é o fator de proporcionalidade para determinação da cristalinidade, nesse caso, foi utilizado igual a 1.

Para cálculo das integrais, o software realiza um ajuste matemático (função Lorentz) sobre os dados experimentais, permitindo a separação das contribuições da fase cristalina e amorfa do material. Integrando as duas regiões abaixo de cada

curva é possível estimar o valor relativo à cristalinidade da amostra. Na Figura 17 há um exemplo desse ajuste matemático realizado para separar os picos cristalinos do halo amorfo de um polipropileno [51].

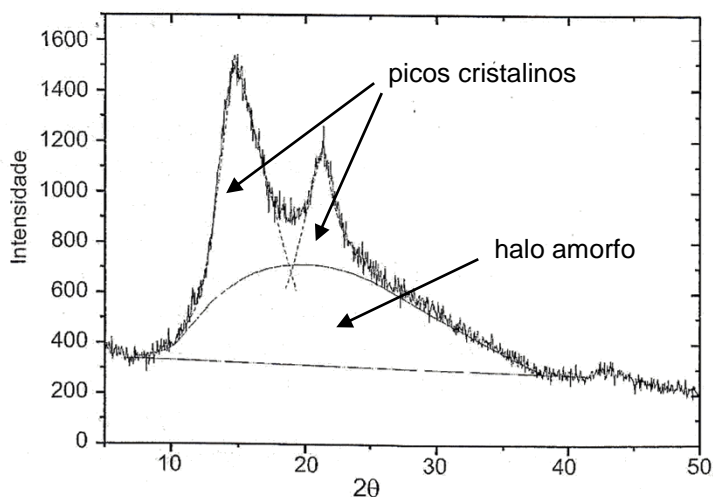


FIGURA 17 - ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DO POLIPROPILENO COM SEPARAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES CRISTALINAS E AMORFA DO MATERIAL [51].

#### 4.3.10. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise foi realizada em equipamento DMA 242 NETZSCH no modo de penetração. A faixa de temperatura utilizada foi de 25°C a 110°C em atmosfera de nitrogênio, com a frequência da força dinâmica de 50 Hz e taxa de aquecimento do forno de 3°C/min. A força estática aplicada foi de 0,5 N e a força dinâmica de 0,4 N.

As amostras foram preparadas em cadinhos de cerâmica com diâmetro de 6,5 mm.

#### 4.3.11. Propriedades mecânicas

O ensaio de resistência à tração foi realizado conforme norma ASTM D638 [52], em que 5 corpos de prova, em forma de gravatas com comprimento inicial de 10 mm, foram tracionados a 10 mm/min em equipamento INSTRON modelo 4467 com célula de carga 1 kN e com extensômetro. Através deste ensaio foram obtidos o alongamento e a tensão de ruptura.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão mostrados os resultados e discussões obtidos na realização desse trabalho.

### 5.1. FITAS TERMOINDICADORAS

A Figura 18 ilustra as fitas termoindicadoras após 24 horas de exposição a temperaturas de: 75 °C, 85 °C, 95 °C e 105 °C em estufa. Nota-se que as fitas indicam o aquecimento, conforme informado pelo fabricante. No entanto, em temperaturas mais elevadas a fita apresenta baixa precisão, pois foi observado descoloração de algumas regiões.

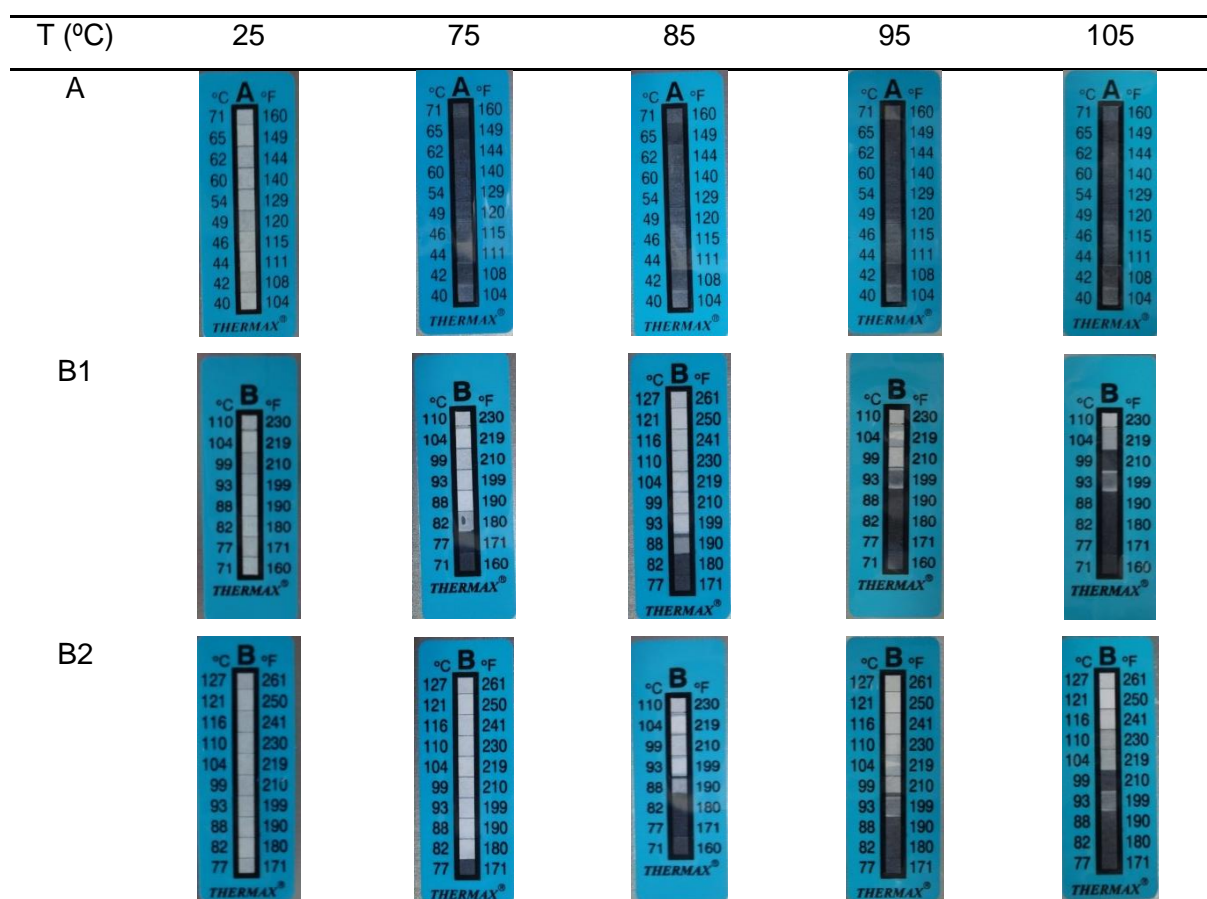


FIGURA 18 - ENSAIO EM ESTUFA COM AS FITAS TERMOINDICADORAS.

Paralelamente ao ensaio em estufa, foi realizado o ensaio elétrico na condição 2, em que a temperatura foi estabilizada durante 24 horas (Figura 19). Assim como no ensaio em estufa, as fitas apresentaram baixa precisão em temperaturas mais elevadas.

Para avaliação da resistência à fotodegradação, as fitas termoindicadoras foram colocadas na câmara de intemperismo artificial durante 168 e 341 horas. Os resultados estão ilustrados na Figura 20 e Figura 21. Com a exposição à radiação UV, é possível observar que as fitas apresentam marcas amareladas em algumas faixas de temperatura, o que dificultaria a leitura correta da temperatura a ser sinalizada.

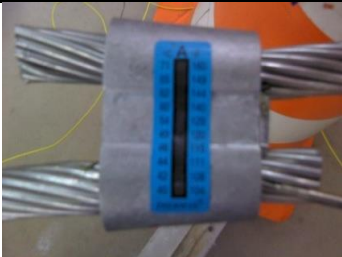


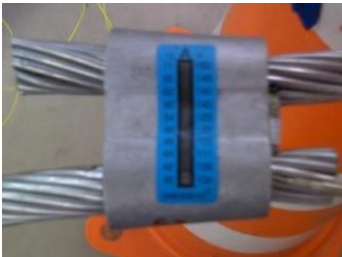

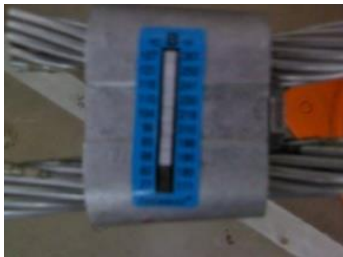
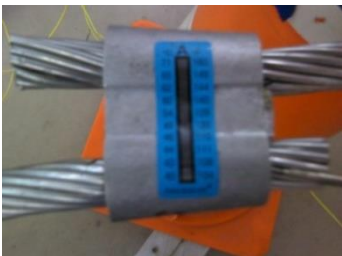




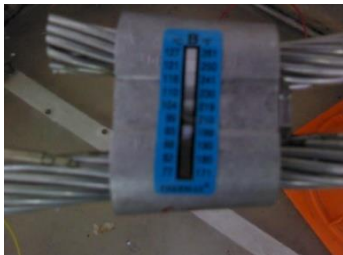
T (°C)	A	B1	B2
75			
85			
95			
105			

FIGURA 19 - ENSAIO ELÉTRICO COM FITAS TERMOINDICADORAS.

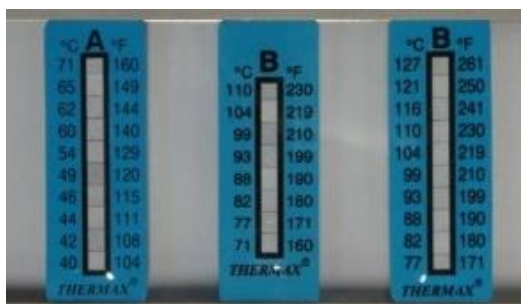
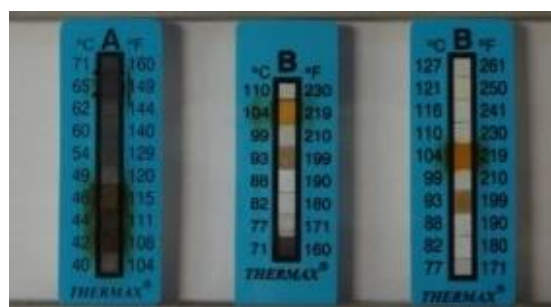


FIGURA 20 - FITAS TERMOINDICADORAS ANTES DO ENVELHECIMENTO NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.



A)



B)

FIGURA 21 - FITAS TERMOINDICADORAS APÓS A) 168 HORAS; B) 341 HORAS DE ENVELHECIMENTO NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.

Com esses resultados pode-se concluir que as fitas termoindicadoras não poderiam ser usadas como indicador de aquecimento em conectores cunha expostos ao ambiente externo. Além disso não são adequados para serem utilizados em ambiente interno a temperaturas acima de 95°C.



## 5.2. TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS - A BASE D'ÁGUA

A Figura 22 ilustra as tintas antes e após a transição de cor. A ativação foi realizada nas temperaturas indicadas pelo fornecedor conforme sequência: vermelha (60°C/65°C); preta (70°C/75°C); azul (80°C/85°C); e verde (90°C/95°C). Nota-se que após a transição a tinta apresenta coloração mais intensa.

A fim de estudar o efeito responsável pela transição de cor nas tintas termocrômicas irreversíveis, separou-se com auxílio de uma centrífuga os componentes da tinta. A Figura 23 ilustra o sobrenadante (base da tinta) e o precipitado (pigmento).

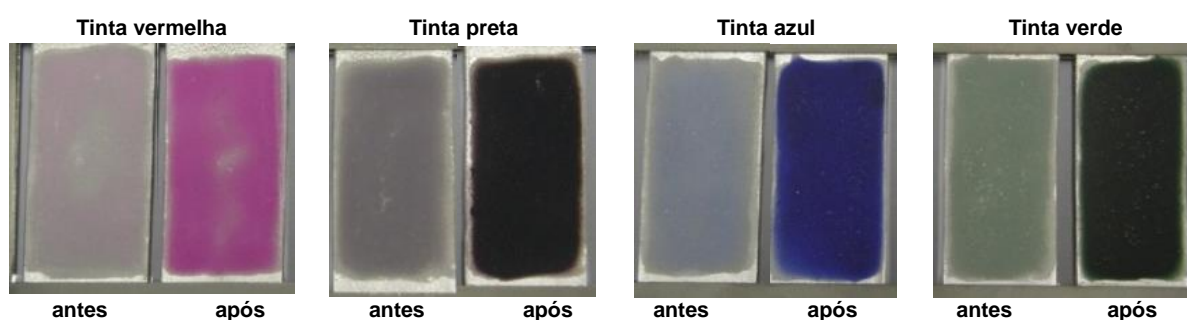


FIGURA 22 - TINTA VERMELHA, PRETA, AZUL E VERDE ANTES E APÓS TRANSIÇÃO DE COR.

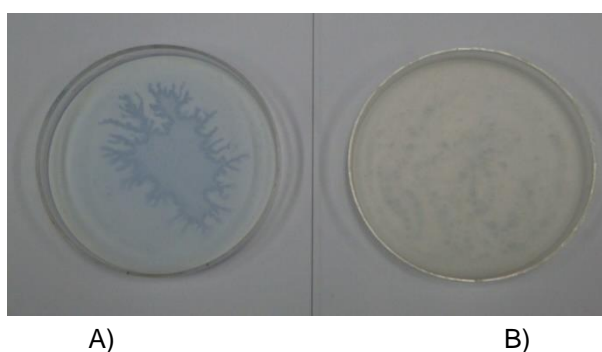


FIGURA 23 – SEPARAÇÃO DA TINTA AZUL: A) PIGMENTO; B) BASE.

Pelos resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho realizada no pigmento, observa-se conforme a Figura 24 que os pigmentos da tinta azul não ativada (incolor) e o pigmento da tinta ativada (colorido) mostram-se muito parecidos. Exceto para a região de número de onda entre 1730 e 1745  $\text{cm}^{-1}$ , conforme ilustrado na Figura 25. Observa-se que o pigmento da tinta não ativada possui uma banda em 1745,4  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à vibração de estiramento de uma carbonila de éster cíclico (lactona) [17]. Já o pigmento da tinta ativada possui uma banda em 1730,0  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à vibração de estiramento de uma

carbonila de ácido carboxílico [53]. Isso permite concluir que o pigmento termocrômico da tinta possui uma estrutura bem próxima à lactona de violeta cristal. Na Figura 26 observa-se que a lactona de violeta cristal apresenta-se incolor na forma de éster cíclico e, quando aquecido, o anel se abre formando um ácido carboxílico colorido.

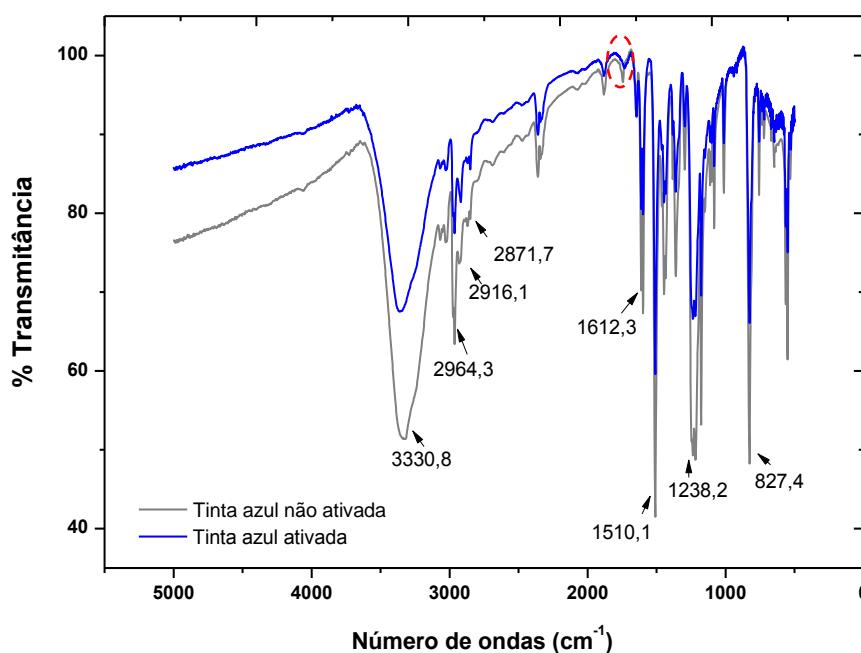


FIGURA 24 - ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO PIGMENTO DA TINTA ATIVADA E NÃO ATIVADA.

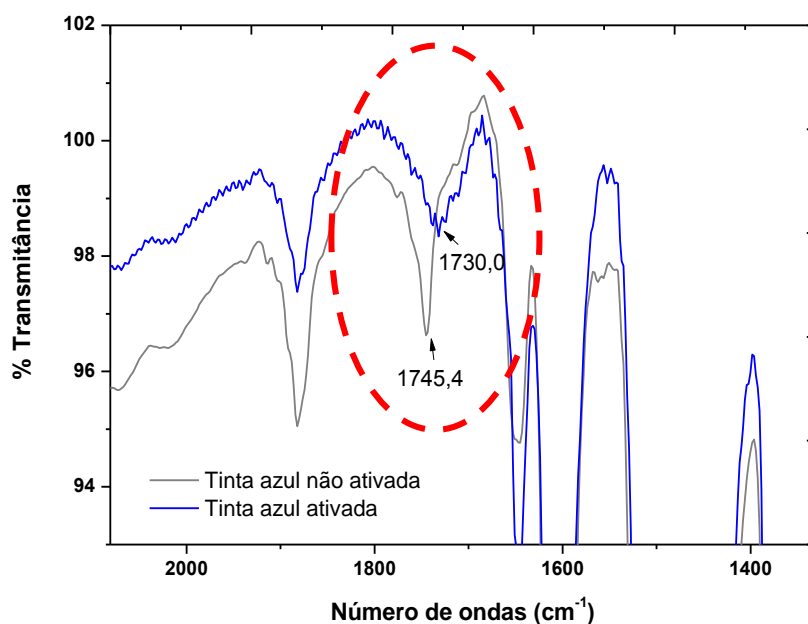


FIGURA 25 - REGIÃO DE INTERESSE DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO PIGMENTO DA TINTA ATIVADA E NÃO ATIVADA.

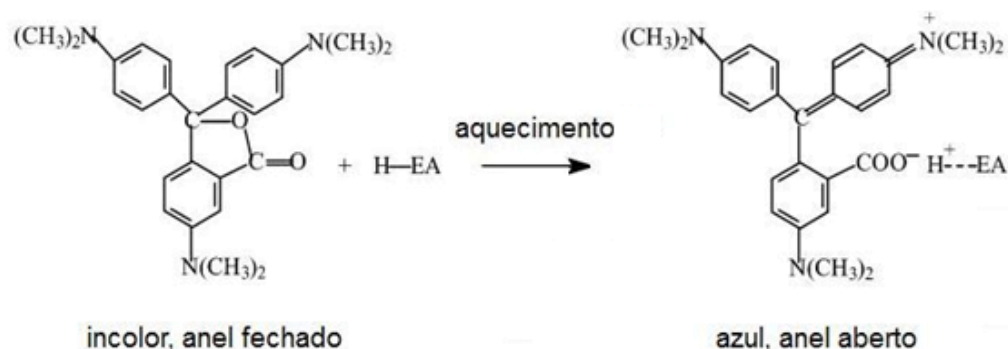


FIGURA 26 - COMPORTAMENTO TERMOCRÔMICO IRREVERSÍVEL DA LACTONA DE VIOLETA CRISTAL.

Fonte: Adaptado de ZHU, C.F.; WU, A.B.; 2005 [30].

TABELA 9 - ATRIBUIÇÃO DE BANDAS DO PIGMENTO DA TINTA NO FTIR.

BANDA (CM <sup>-1</sup> )	ATRIBUIÇÃO
3330,8	Estiramento de O-H em ligação hidrogênio intermolecular [53]
2964,3	Estiramento assimétrico de C-H de metila [53]
2871,7	Estiramento simétrico de C-H de metila [53]
1612,3	Estiramento de C=C do anel aromático [53]
1238,2	Estiramento de C-N de amina aromática [53]
827,4	Deformação angular de C-H aromático [53]

Para avaliar o comportamento da tinta em função da temperatura, as tintas foram aplicadas em chapa de alumínio e submetidas a aquecimento em temperaturas pré-definidas durante 24 horas em estufas. Os resultados desse ensaio estão ilustrados na Figura 27. Em paralelo, foi realizado o ensaio elétrico na condição 2 (Figura 28), utilizando a mesma programação de aquecimento ao ensaio em estufa.

Nota-se que as tintas azul e verde não apresentam transição de cor definida nas temperaturas indicadas pelo fabricante, diferente das transições apresentadas pelas tintas vermelha e preta. Além disso, após serem submetidas à temperatura de 105°C apresentaram alterações em sua coloração. Isso pode ser observado tanto no ensaio realizado em estufa como no ensaio elétrico.










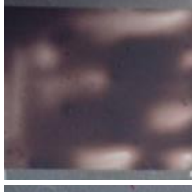
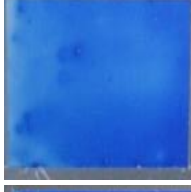

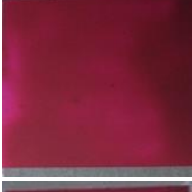

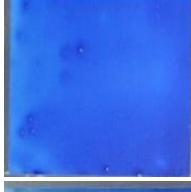


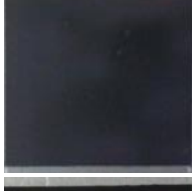
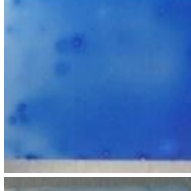


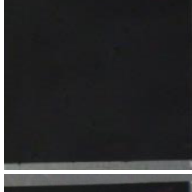
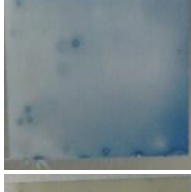


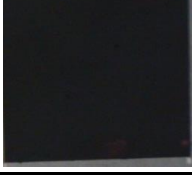


T (°C)	VERMELHO (60/65°C)	PRETO (70/75°C)	AZUL (80/85°C)	VERDE (90/95°C)
25				
55				
65				
75				
85				
95				
105				

FIGURA 27 - ENSAIO EM ESTUFA COM AS TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS A BASE D'ÁGUA.

T (°C)	Vermelho (60/65°C)	Preto (70/75°C)	Azul (80/85°C)	Verde (90/95°C)
55				
65				
75				
85				
95				
105				

FIGURA 28 - ENSAIO ELÉTRICO COM TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS A BASE D'ÁGUA.



Os resultados do ensaio elétrico realizado na condição 1 para as tintas termocrômicas a base d'água estão apresentadas desde a Figura 29 até a Figura 32.

É possível notar que houve boa correlação entre a temperatura de transição de cor informada pelo fabricante e a observada no ensaio.

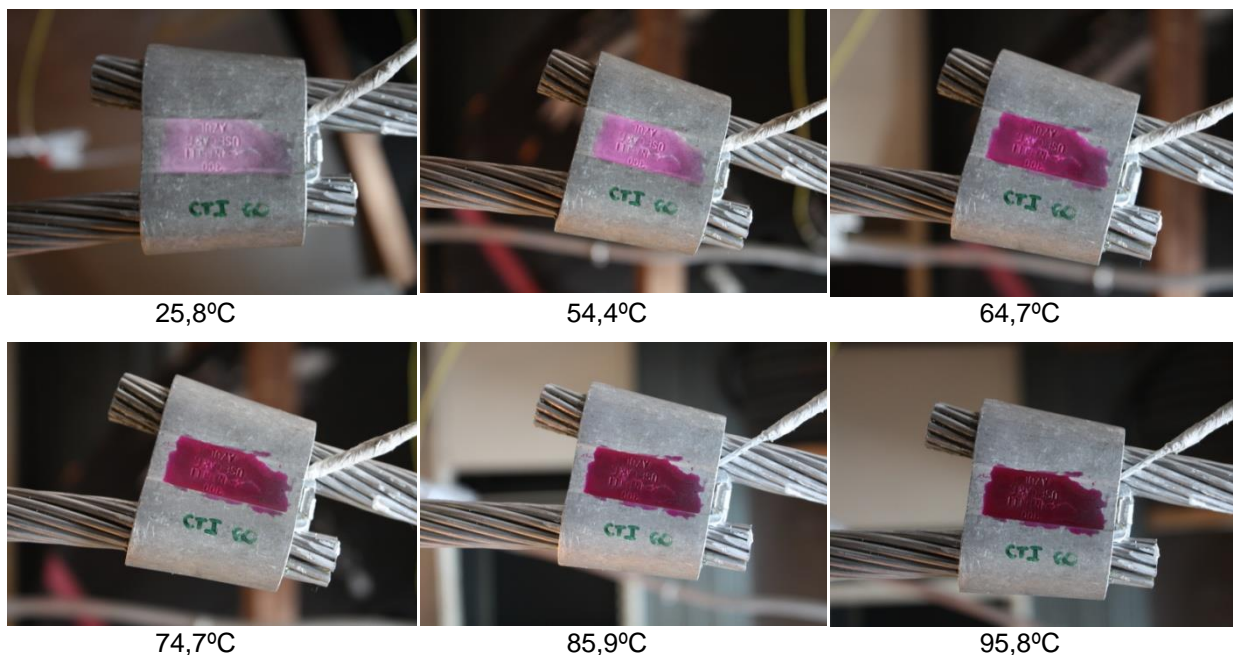


FIGURA 29 - CONECTOR COM TINTA VERMELHA TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL A BASE D'ÁGUA (60°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

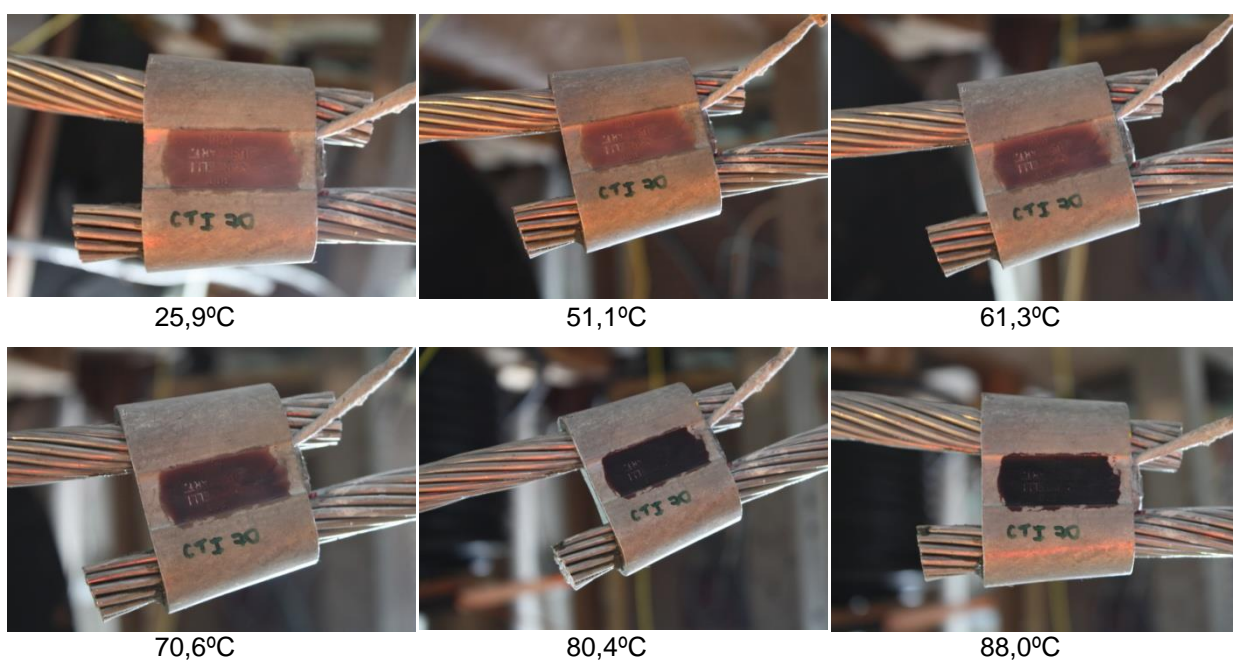


FIGURA 30 - CONECTOR COM TINTA PRETA TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL A BASE D'ÁGUA (70°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

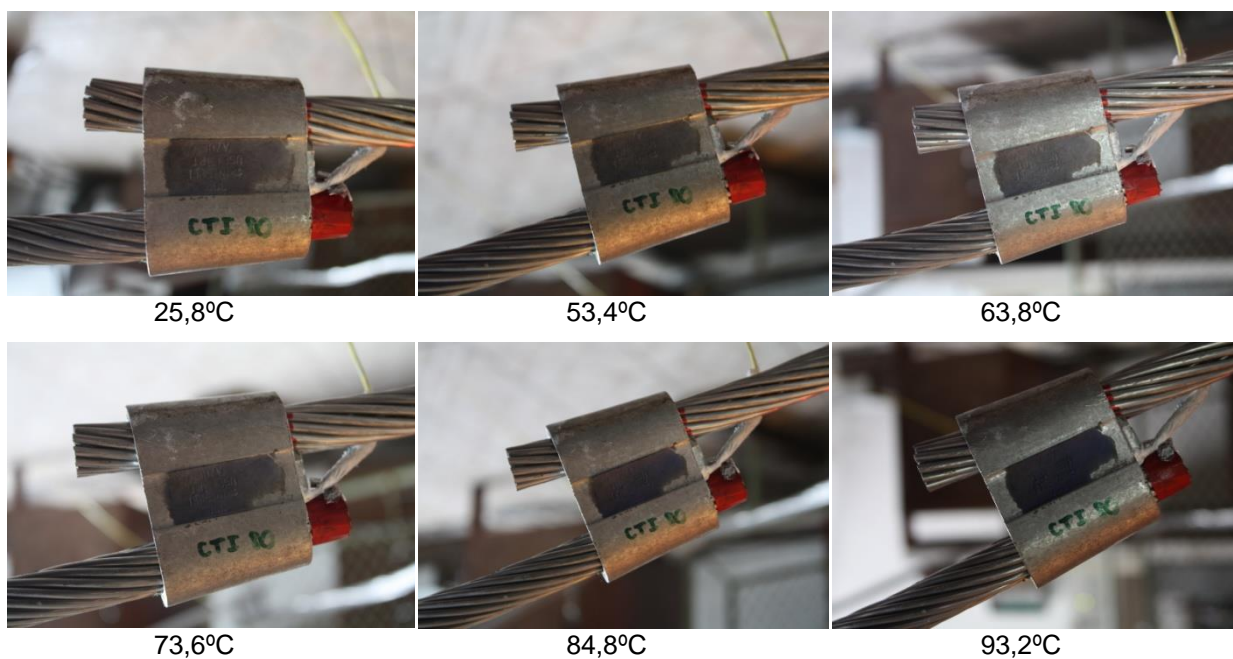


FIGURA 31 - CONECTOR COM TINTA AZUL TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL A BASE D'ÁGUA (80°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

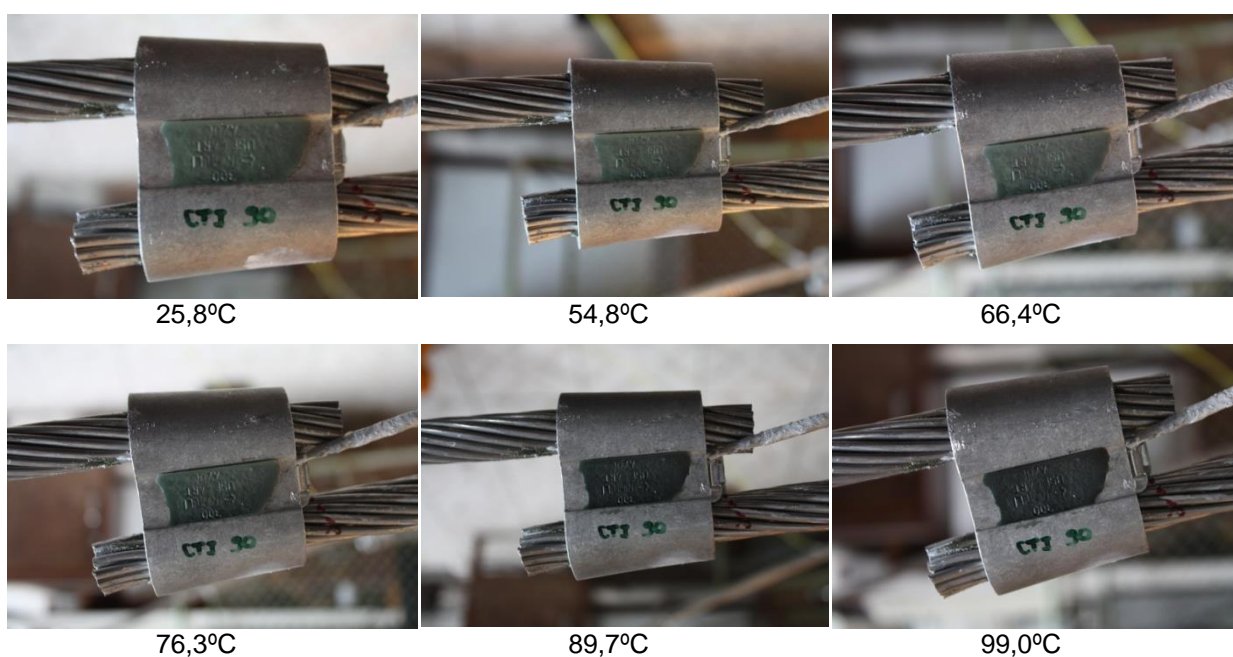


FIGURA 32 - CONECTOR COM TINTA VERDE TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL A BASE D'ÁGUA (90°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

Por fim, para avaliar a fotodegradação, as tintas foram aplicadas em chapas de alumínio e colocadas na câmara de intemperismo artificial durante 119 horas, conforme ilustra a Figura 33.

Observa-se que a coloração dos pigmentos das tintas foi completamente degradada, além disso, a tinta perdeu aderência com a chapa de alumínio. Posteriormente foi verificado que essas tintas são solúveis em água, e, portanto, podem ter solubilizado durante os ciclos de aspersão d'água que simulam os ciclos de chuva.

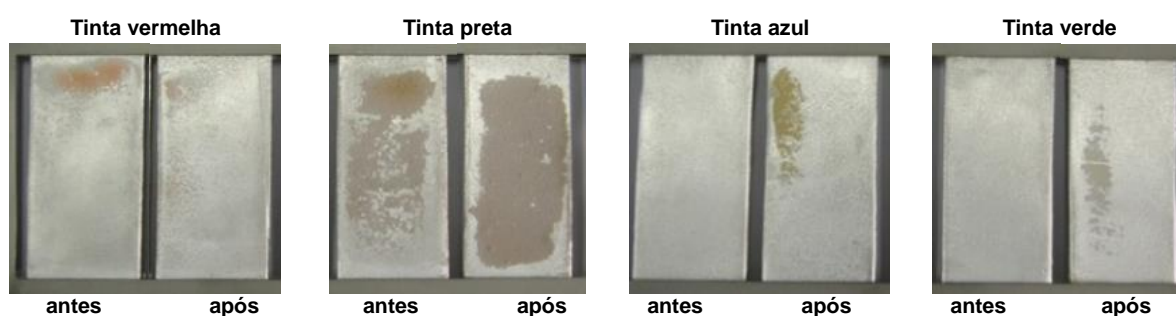


FIGURA 33 - TINTA VERMELHA, PRETA, AZUL E VERDE ANTES E APÓS TRANSIÇÃO DE COR, APÓS 119 HORAS NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.

Com esses resultados as tintas vermelha e preta, por apresentarem transições de cor mais definidas, poderiam ser usadas com sensor de temperatura em sistemas que não entrassem em contato com água e radiação solar, mas não podem ser utilizadas em conectores cunha de redes de distribuição de energia elétrica.



### 5.3. TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS - RESISTENTES À ÁGUA

Essas tintas são resistentes à água e, semelhantes ao comportamento das tintas anteriores, tornam-se coloridas quando ocorre a transição de cor (ativação). A Figura 34 mostra, na sequência; as tintas termocrômicas nas cores vermelha e azul na temperatura ambiente (antes da transição de cor) e na temperatura acima da transição de cor, 60°C, 70°C e 80°C respectivamente.



FIGURA 34 - TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS RESISTENTES À ÁGUA ANTES E APÓS A TRANSIÇÃO DE COR.

Os resultados do ensaio elétrico realizado na condição 1 para as tintas termocrômicas resistentes a água estão apresentadas desde a Figura 35 a Figura 37. Nota-se que a transição de cor apresentada por essas tintas é mais sutil quando comparada às tintas termocrômicas a base d'água. Sendo assim, torna-se mais difícil visualizar que a transição de coloração já ocorreu.

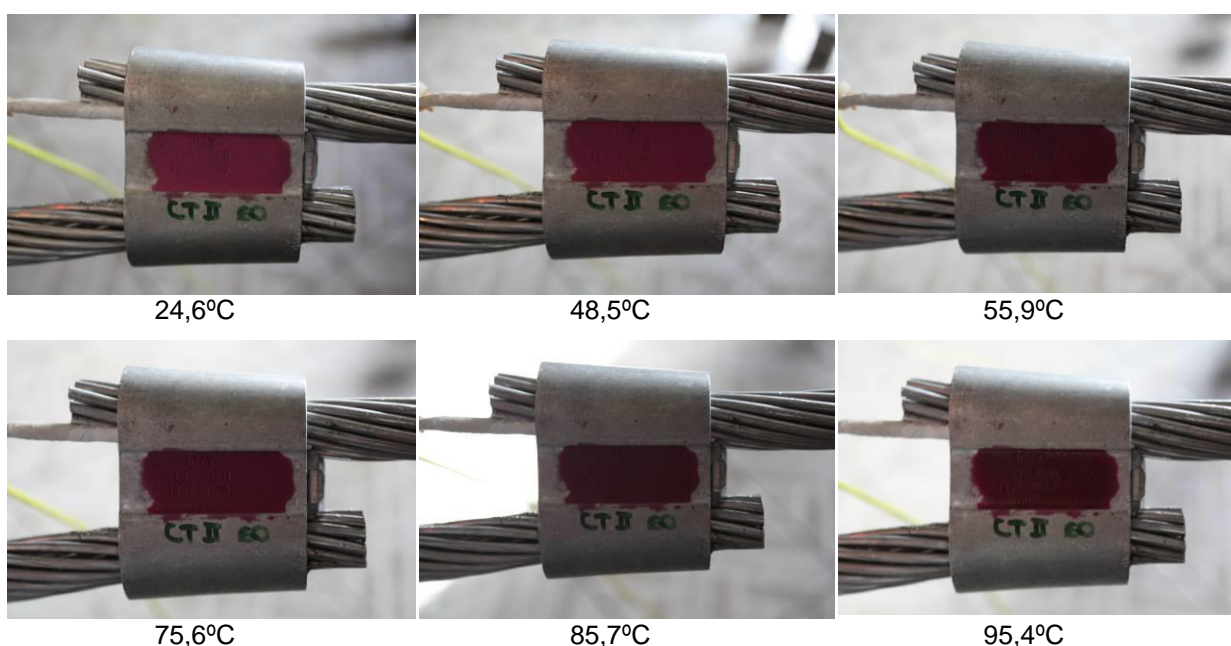


FIGURA 35 - CONECTOR COM TINTA VERMELHA TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL RESISTENTE À ÁGUA (60°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

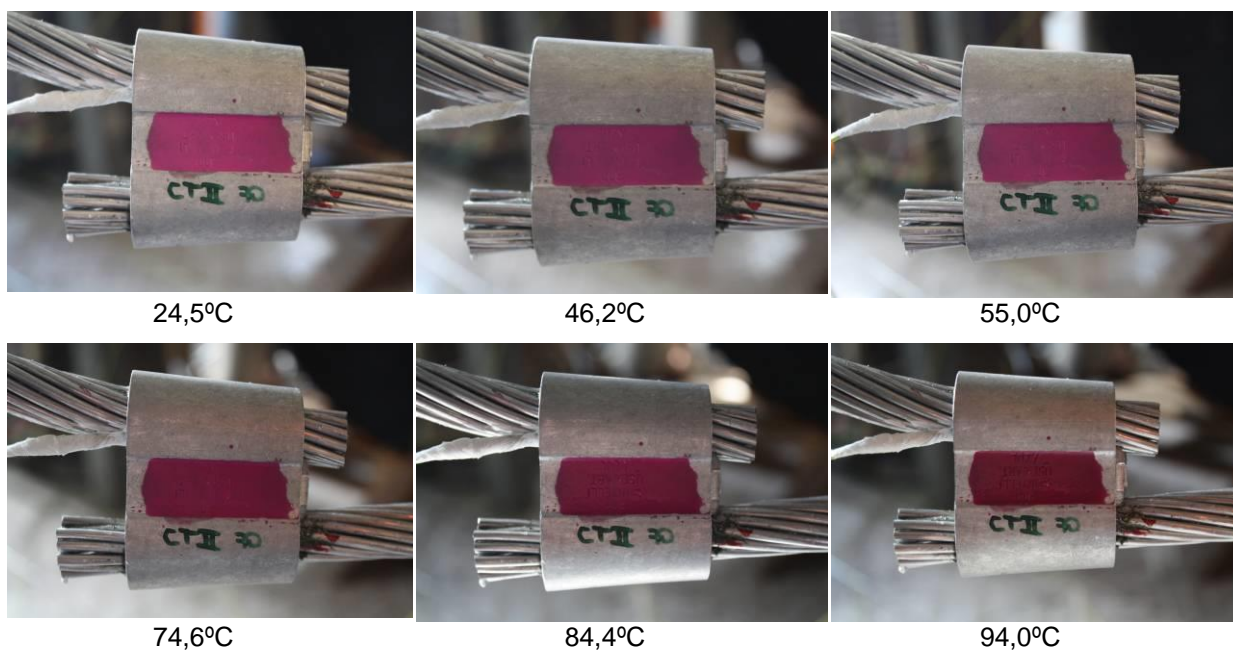


FIGURA 36 - CONECTOR COM TINTA VERMELHA TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL RESISTENTE À ÁGUA (70°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

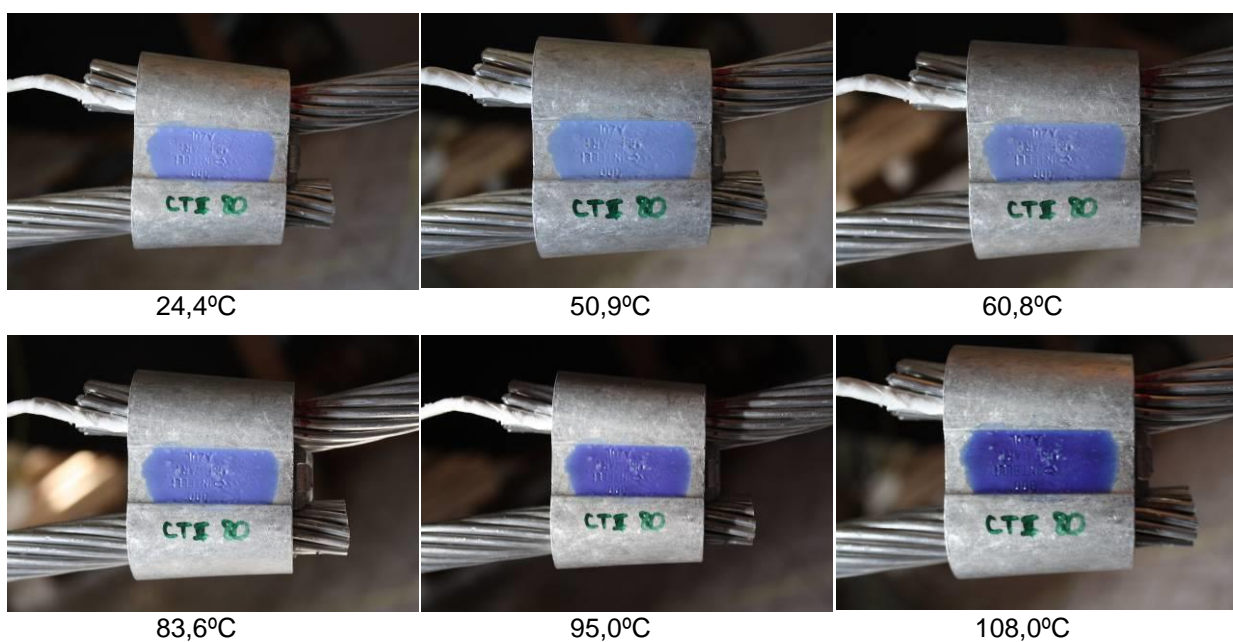


FIGURA 37 - CONECTOR COM TINTA AZUL TERMOCRÔMICA IRREVERSÍVEL RESISTENTE À ÁGUA (80°C) DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

Os resultados quanto à fotodegradação estão ilustrados a seguir. As tintas foram expostas na câmara de intemperismo artificial durante 168 horas, e foram avaliadas antes da transição de cor (Figura 38) e depois de ativadas (Figura 39).

Observa-se que as tintas não perderam aderência ao alumínio nem foram solubilizadas. Além disso, a coloração dos pigmentos tanto das tintas com e sem ativação não foi completamente degradada. Porém, não é possível notar diferença significativa entre as tintas que não passaram pelo processo de transição de cor e as que foram previamente ativadas após a exposição à radiação UV.

Sendo assim, essas tintas não são indicadas como sinalizadores de aquecimento em conectores elétricos, uma vez que apresentam transição de cor de difícil identificação em ambientes em que a radiação UV está atuante ou não.

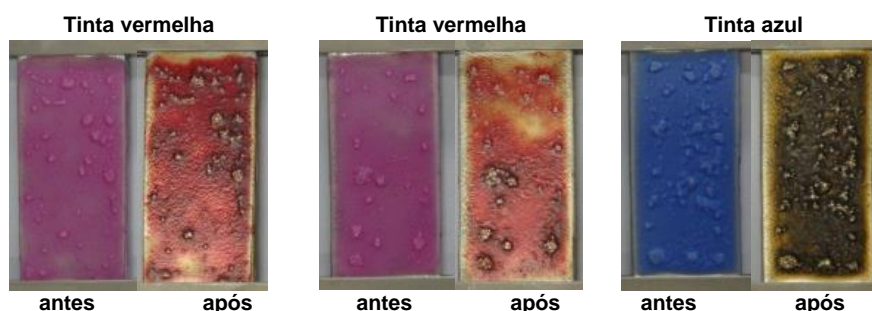


FIGURA 38 - TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS RESISTENTES À ÁGUA ANTES DA TRANSIÇÃO DE COR, APÓS 168 HORAS NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.



FIGURA 39 - TINTAS TERMOCRÔMICAS IRREVERSÍVEIS RESISTENTES À ÁGUA APÓS A TRANSIÇÃO DE COR, APÓS 168 HORAS NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.

#### 5.4. TINTAS PREPARADAS COM PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS REVERSÍVEIS

Os pigmentos foram incorporados em tinta branca para possibilitar a aplicação nos conectores. A Figura 40 ilustra as tintas à temperatura ambiente e após a transição de cor. A transição de cor de ambos os pigmentos é nítida e de fácil visualização.

Tais pigmentos apresentam a característica de serem reversíveis, ou seja, ao resfriarem retornam à condição inicial de coloridos. Sendo assim, foi realizada a análise térmica DSC a fim de estudar o comportamento termocrômico durante o aquecimento e resfriamento.

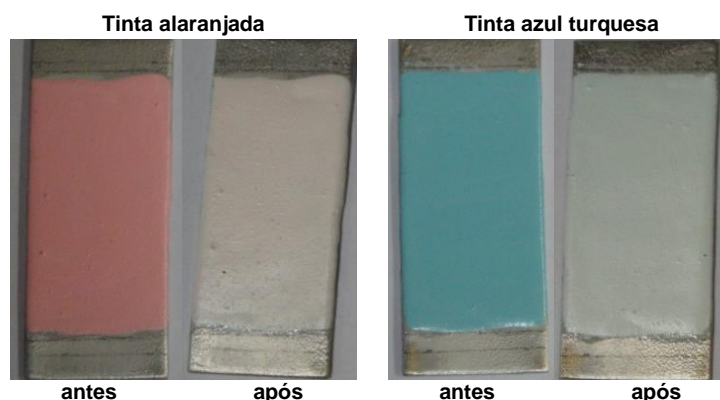


FIGURA 40 - PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS INCORPORADOS NA TINTA DE POLIURETANA ANTES E APÓS TRANSIÇÃO DE COR.

Nas curvas calorimétricas obtidas (Figura 41 e Figura 42) é possível observar a presença de um pico endotérmico próximo à temperatura em que ocorre a transição do colorido para o incolor (67,5°C para o pigmento alaranjado e 71,5°C para o pigmento azul turquesa). Esses picos podem ser atribuídos à fusão do solvente presente no sistema [23-25], responsável pela transição de cor desses pigmentos. Pode ser observado, na curva de resfriamento, um pico exotérmico no resfriamento próximo a 40°C, que pode ser atribuído a cristalização do solvente, confirmando sua reversibilidade.

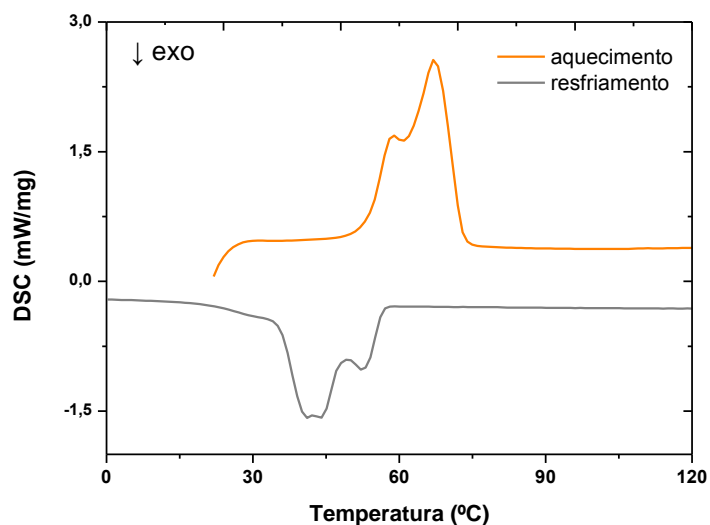


FIGURA 41 - CURVA CALORIMÉTRICA DO PIGMENTO ALARANJADO OBTIDA PELO DSC.

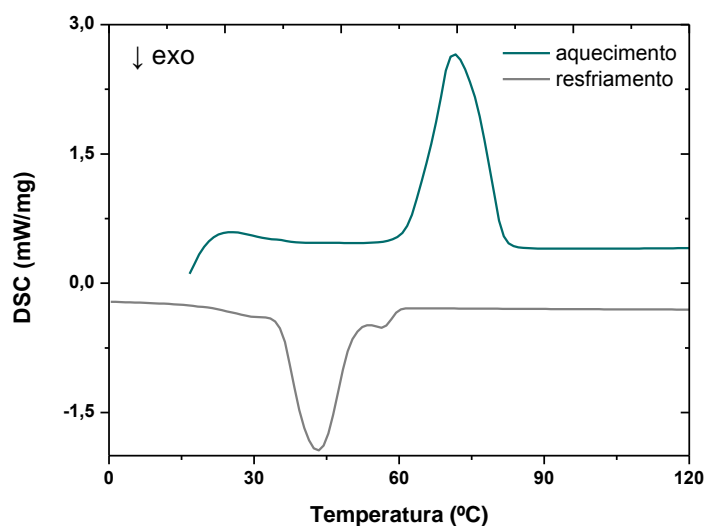


FIGURA 42 - CURVA CALORIMÉTRICA DO PIGMENTO AZUL TURQUESA OBTIDA PELO DSC.

Fazendo-se análise térmica com aquecimento acima de 400°C, notou-se a presença de dois picos endotérmicos. O primeiro pico é atribuído à fusão do solvente responsável pela transição de coloração anteriormente discutida. Já o segundo pico, presente no intervalo de temperatura entre 350°C e 380°C (Tabela 10), pode ser atribuído à fusão da microcápsula de melamina-formaldeído que protege o pigmento termocrômico [21]. As curvas calorimétricas estão ilustradas nas Figura 43 e 44.



TABELA 10 - DADOS OBTIDOS PELA CURVA CALORIMÉTRICA DOS PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS REVERSÍVEIS.

PIGMENTO	2º PICO ENDOTÉRMICO
Alaranjado	379,4°C
Azul turquesa	358,5°C

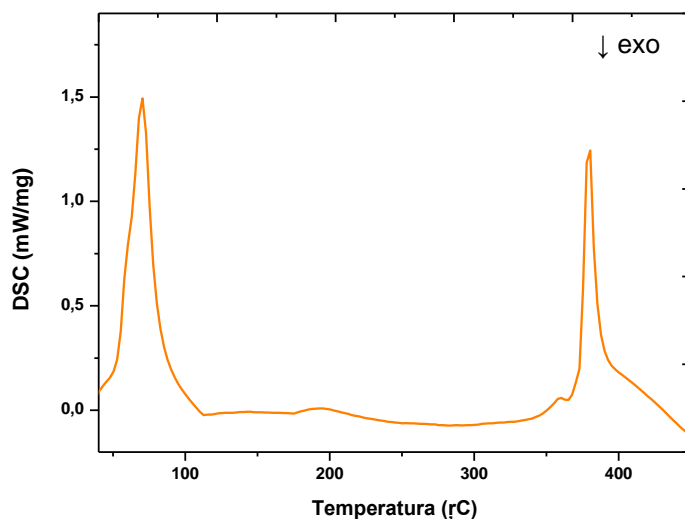


FIGURA 43 - CURVA CALORIMÉTRICA DO PIGMENTO ALARANJADO, COM DOIS PICOS ENDOTÉRMICOS, OBTIDA PELO DSC.

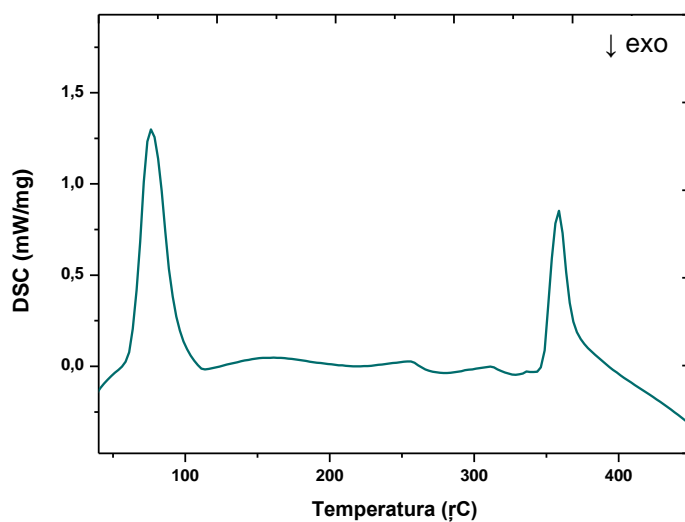


FIGURA 44 - CURVA CALORIMÉTRICA DO PIGMENTO AZUL TURQUESA, COM DOIS PICOS ENDOTÉRMICOS, OBTIDA PELO DSC.

Nos pigmentos termocrômicos também foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho. Pelos resultados (Figura 45), observa-se que ambos os pigmentos mostram-se muito parecidos. É possível que na realização da análise FTIR apenas a microcápsula que envolve e protege o sistema termocrômico apareça nos resultados. A Figura 46 ilustra a estrutura química da melamina-formaldeído, substância geralmente utilizada para confecção das microcápsulas. Na Tabela 11 estão as atribuições de bandas dos pigmentos.

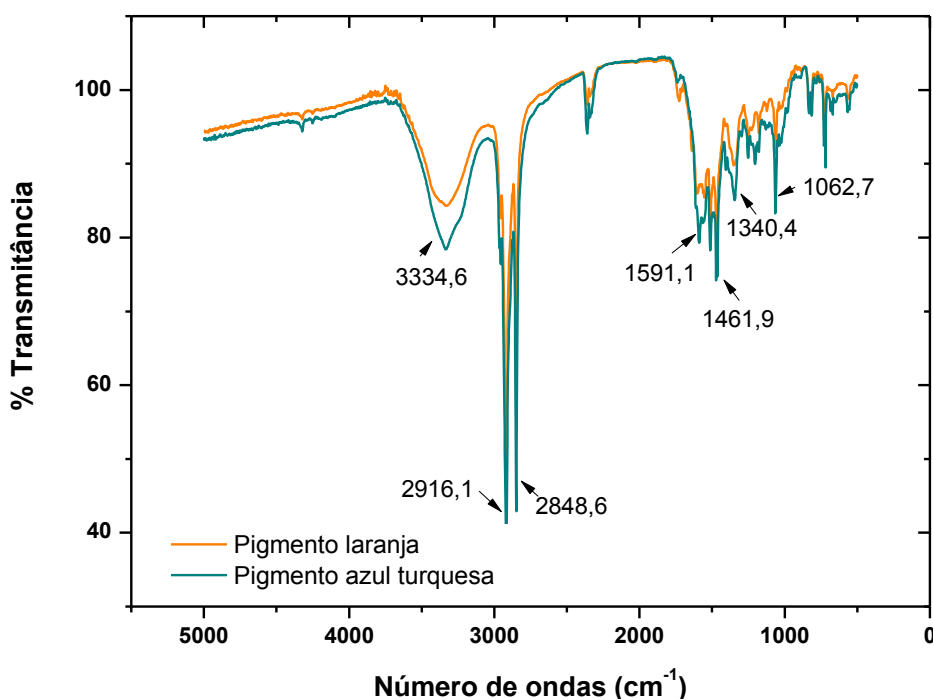


FIGURA 45 - ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO PIGMENTO ALARANJADO E DO PIGMENTO AZUL TURQUESA.

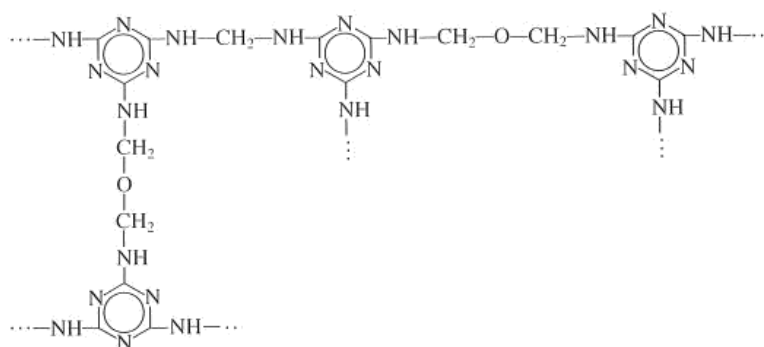


FIGURA 46 - ESTRUTURA QUÍMICA DA MELAMINA-FORMALDEÍDO [54].

TABELA 11 - ATRIBUIÇÃO DE BANDAS DOS PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS.

BANDA (CM <sup>-1</sup> )	ATRIBUIÇÃO
3334,6	Estiramento de N-H de amina secundária [53]
2916,1	Estiramento assimétrico de C-H [53]
2848,6	Estiramento simétrico de C-H [53]
1591,1	Deformação angular simétrica de N-H [53]
1461,9	Deformação angular simétrica de CH <sub>2</sub> [53]
1340,4	Estiramento C-N em aminas aromáticas [53]
1062,7	Estiramento assimétrico de C-O-C [53]

Pelas imagens obtidas pelo MEV (Figura 47 e 48) foi possível visualizar a presença das microcápsulas dos pigmentos termocrômicos estudados.

Pelos resultados obtidos nas análises anteriores realizadas nos pigmentos, constatou-se que eles são muito semelhantes, apesar de serem de fabricantes diferentes.

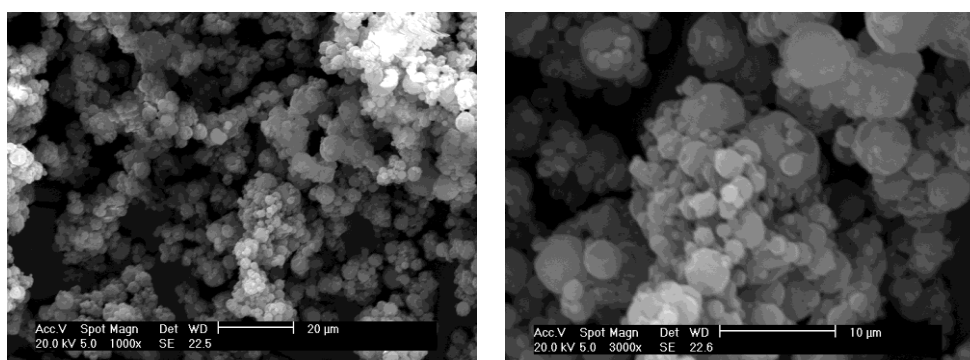


FIGURA 47 - MICROCÁPSULAS PRESENTES NO PIGMENTO TERMOCRÔMICO ALARANJADO EM DUAS AMPLIAÇÕES.

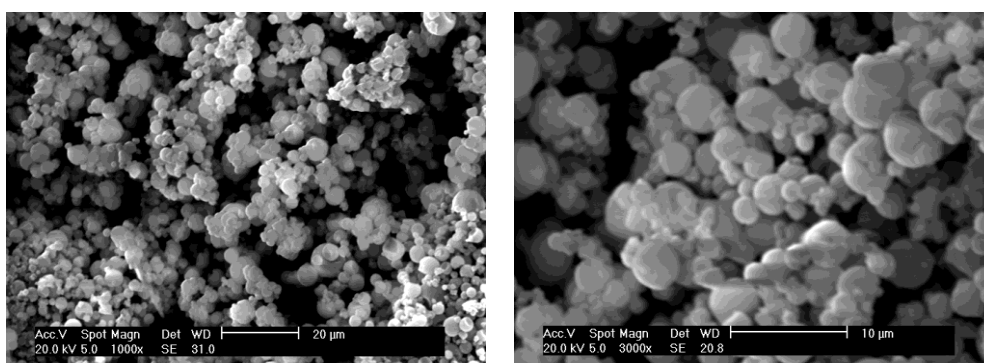


FIGURA 48 - MICROCÁPSULAS PRESENTES NO PIGMENTO TERMOCRÔMICO AZUL TURQUESA EM DUAS AMPLIAÇÕES.



A tinta com os pigmentos foi aplicada nos conectores para avaliação de aplicabilidade como sensor térmico. O ensaio elétrico foi realizado conforme a condição 1 em que o sistema foi estabilizado a temperatura pré-definida e em seguida a temperatura era elevada até o próximo patamar. Os resultados estão ilustrados nas Figura 49 e 48.

Por meio desse ensaio foi possível observar a ocorrência da transição de cor em ambos os pigmentos conforme se aumenta-se a temperatura no conector. A tinta do conector com pigmento termocrômico alaranjado apresentou descolamento durante a montagem do circuito elétrico. Esse descolamento ocorreu porque a aplicação dos conectores nos cabos elétricos é realizada com uma ferramenta apropriada de impacto, cuja força de aplicação é obtida pela detonação de cartuchos de carga explosiva. Como a tinta foi aplicada no local de encaixe da ferramenta onde ocorre o impacto, pela fricção houve esse descolamento. Apesar disso, não houve comprometimento dos resultados obtidos no ensaio elétrico.

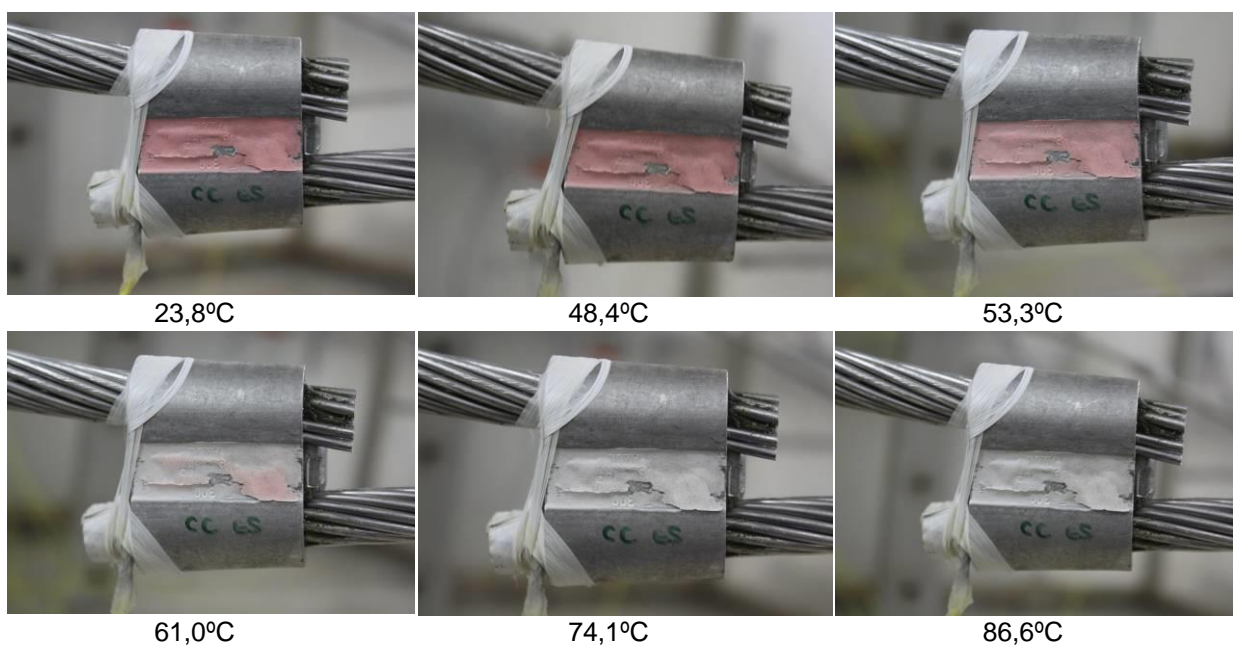


FIGURA 49 - CONECTOR COM PIGMENTO TERMOCRÔMICO REVERSÍVEL ALARANJADO INCORPORADO EM TINTA POLIURETANA DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

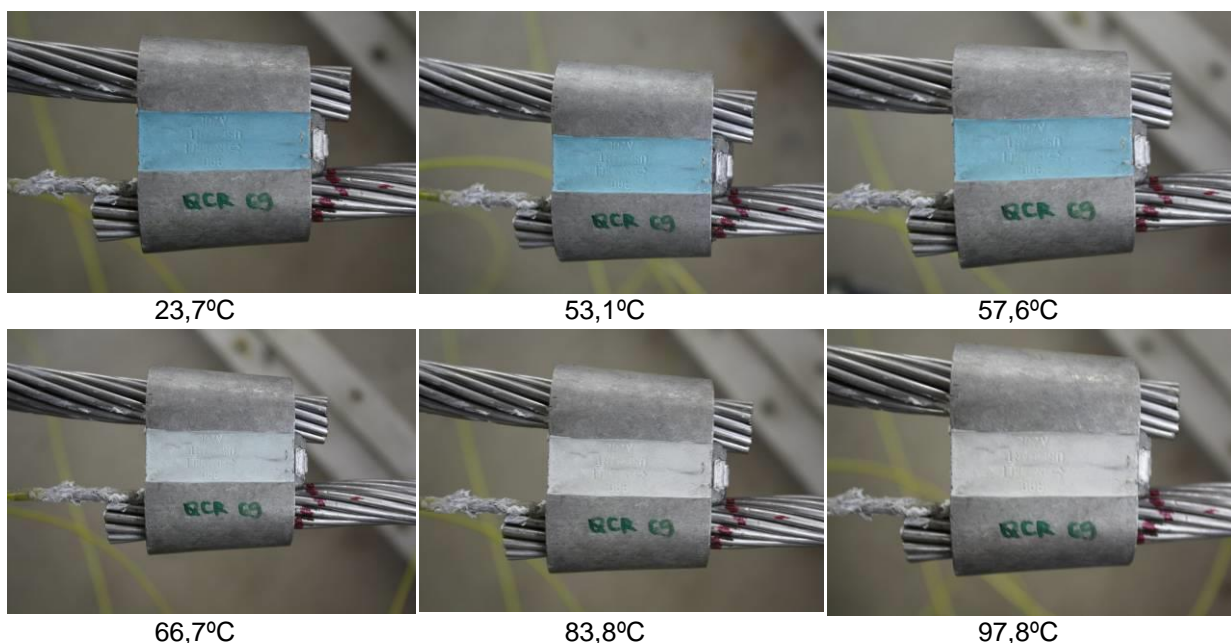


FIGURA 50 - CONECTOR COM PIGMENTO TERMOCRÔMICO REVERSÍVEL AZUL TURQUESA INCORPORADO EM TINTA POLIURETANA DURANTE ENSAIO ELÉTRICO.

Nas chapas de alumínio foi aplicada uma camada de tinta com pigmento incorporado. Posteriormente as chapas foram colocadas na câmara de intemperismo artificial a fim de avaliar a fotodegradação. Observa-se na Figura 51, que após 168 horas houve degradação da coloração do pigmento e a tinta retornou a sua cor original, branca.

LOPES, F. e seus colaboradores realizaram o estudo da degradação de pigmentos termocrômicos comerciais quando expostos à radiação UV. Foi constatado que devido à porosidade da microcápsula, a radiação tem acesso ao seu núcleo, degradando o sistema contido em seu interior [21].

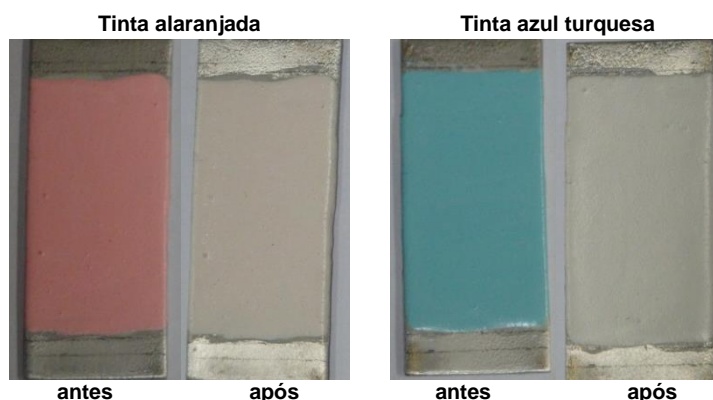


FIGURA 51 - PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS INCORPORADOS NA TINTA DE POLIURETANA ANTES E APÓS 168 HORAS NA CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.

Com os estudos realizados nos materiais termocrômicos verificou-se uma boa correlação de sinalização nas temperaturas indicadas pelos fabricantes. No entanto, quando aplicados em ambientes externos perdem sua funcionalidade. Além disso, por ser reversível só seria possível verificar o sobreaquecimento momentaneamente, uma vez que há flutuação de carga nas redes de energia. Há possibilidade do conector estar com problemas, mas devido à carga imposta, a temperatura na conexão pode estar baixa, não se identificando o problema no conector.

Diante dos resultados obtidos com sistemas comerciais termôcromicos, buscou-se desenvolver um sensor de temperatura capaz de atuar de forma irreversível e aplicável em ambientes externos.

## 5.5. DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE TEMPERATURA COM CERAS

O sensor desenvolvido neste trabalho consiste de duas camadas principais: uma camada contendo cera de polietileno com pigmento comum na cor roxa sob uma camada de cera de polietileno pura. Para proteção do sistema foi aplicado um filme de policarbonato sobre as camadas de cera. O sistema desenvolvido está ilustrado na Figura 52. O princípio de funcionamento desse sensor é que, ao se aquecer o sistema, ambas as camadas de cera se fundirão. Por difusão, o pigmento irá migrar para a camada de cera sem pigmentação, tornando o sistema colorido de forma irreversível.



FIGURA 52 – ESQUEMA DO SENSOR DE TEMPERATURA DESENVOLVIDO.

Para ilustrar o funcionamento do sensor na prática, a Figura 53 mostra as camadas que compõem o sistema: cera com o pigmento roxo, sobre essa camada há cera pura. Em seguida, o sistema foi aquecido e verificou-se a difusão do pigmento para a cera pura.

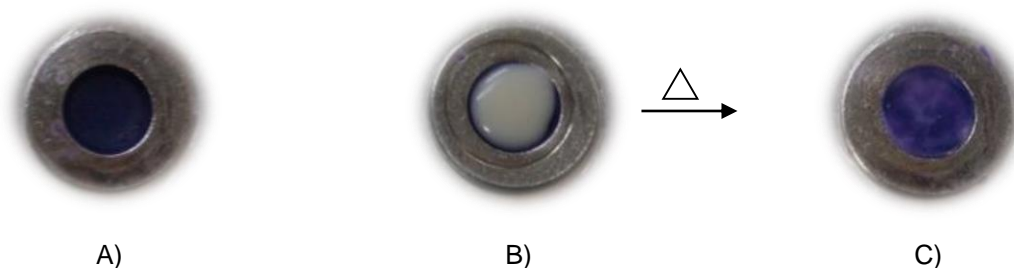


FIGURA 53 - SENSOR DE TEMPERATURA: A) CERA COM PIGMENTO ROXO; B) CERA COM PIGMENTO E CERA PURA; C) SISTEMA FINAL APÓS AQUECIMENTO.

Semelhante ao procedimento realizado para montagem do sensor de cera de polietileno montou-se um sensor utilizando a parafina a fim de se obter um sensor atuante em temperaturas inferiores. Na Figura 54 está ilustrada a primeira camada contendo parafina com pigmento comum dissolvido na cor roxa, a segunda camada contendo apenas parafina e, por fim, o sistema após aquecimento.

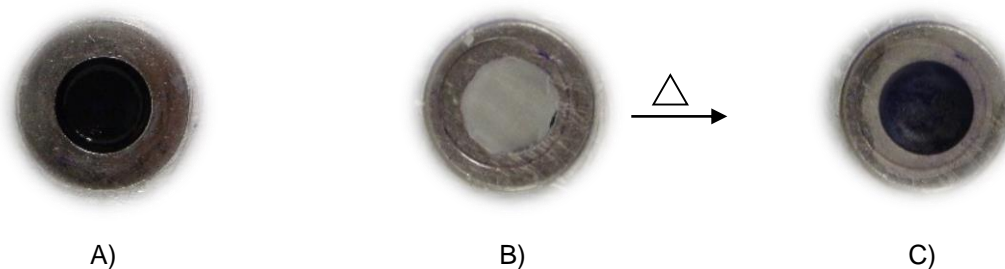


FIGURA 54 - SENSOR DE TEMPERATURA: A) PARAFINA COM PIGMENTO ROXO; B) PARAFINA COM PIGMENTO E PARAFINA PURA; C) SISTEMA FINAL APÓS AQUECIMENTO.

O sensor de temperatura desenvolvido foi fundamentado na fusão do material que compõe o sensor. Portanto é fundamental determinar a temperatura de fusão da cera de polietileno e da parafina.

Na curva calorimétrica obtida para a cera de polietileno (Figura 55) há duas corridas de aquecimento, e uma de resfriamento. Nota-se que no primeiro aquecimento há dois picos endotérmicos de fusão: um mais pronunciado a 64,4°C e outro a 95,9°C. No segundo aquecimento, observa-se a presença de três picos de fusão. O primeiro, e mais acentuado a 52,4°C seguido de um menos intenso a 59,4°C e um terceiro a 95,9°C. A mudança da morfologia cristalina deve-se à cinética de cristalização desse material, que foi influenciada pela taxa de resfriamento imposta.

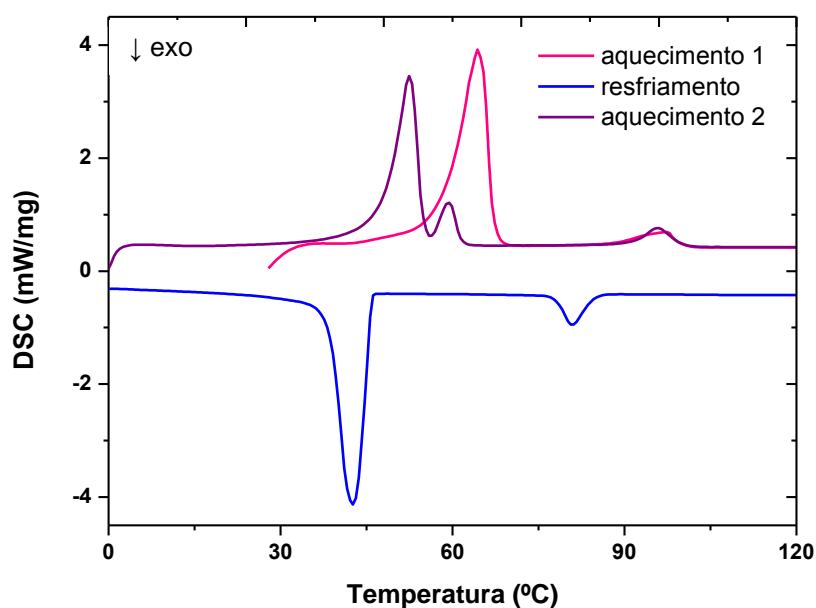


FIGURA 55 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO.

Lee e seus colaboradores [55] estudaram as propriedades térmicas de uma cera poliolefínica não fracionada obtida como subproduto de uma unidade de craqueamento de nafta. Em seus estudos, foi constatada a presença de dois picos endotérmicos na curva calorimétrica do material, o primeiro bem largo a  $73,2^{\circ}\text{C}$  e o segundo, bem menor, a  $116,9^{\circ}\text{C}$ . O primeiro pico foi atribuído à fusão de uma grande porção de cera de menor peso molecular. A presença do segundo pico refere-se à fusão de uma pequena porção de polietileno linear de baixa densidade existente no material estudado.

Sendo assim, há possibilidade do pico endotérmico existente a  $95,9^{\circ}\text{C}$  da cera de polietileno utilizada para realização desse trabalho ser referente à uma pequena porção do polímero polietileno contido no material.

Já a parafina (Figura 56) não apresenta diferenças significativas entre a primeira e a segunda corrida de aquecimento. Na segunda curva de aquecimento, em que o efeito da história térmica do material foi eliminada, há dois picos endotérmicos: um menor a  $47,7^{\circ}\text{C}$  seguido de outro mais acentuado a  $63,4^{\circ}\text{C}$ . Em estudos anteriores [41,42,55,56], foi relatado que o primeiro pico endotérmico resulta de uma transição sólido-sólido da estrutura cristalina (provavelmente de uma estrutura ortorrômbica para hexagonal) do material seguido imediatamente de outro pico referente à fusão do material.

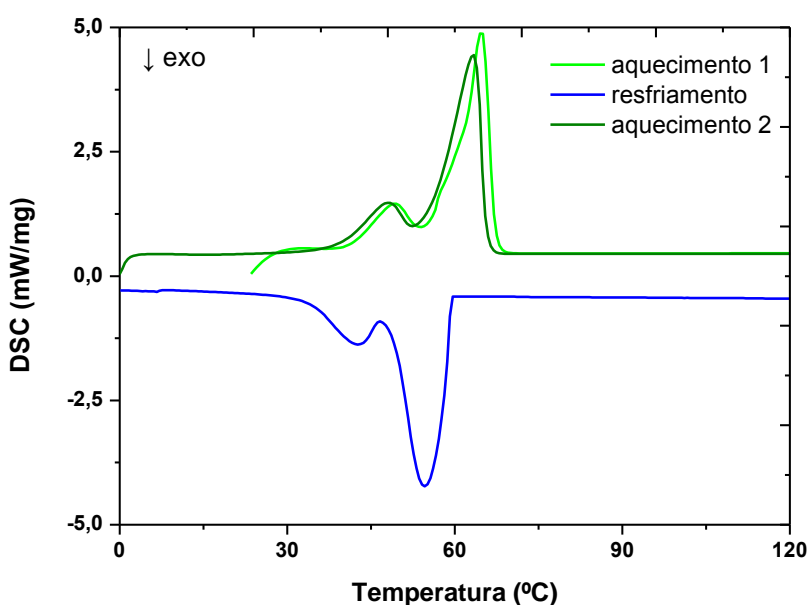


FIGURA 56 - CURVA CALORIMÉTRICA DA PARAFINA.



A fim de verificar a aplicabilidade desses materiais, os sensores desenvolvidos foram colocados nos conectores.

Nas Figura 57 e 58 estão ilustrados os ensaios realizados em estufa para a cera de polietileno e a parafina. Nota-se que a transição de cor na parafina é bem mais evidenciada do que na cera. Isso ocorre em virtude de a parafina possuir um ponto de fusão mais definido e apresentar maior fluidez quando comparada com a cera de polietileno.

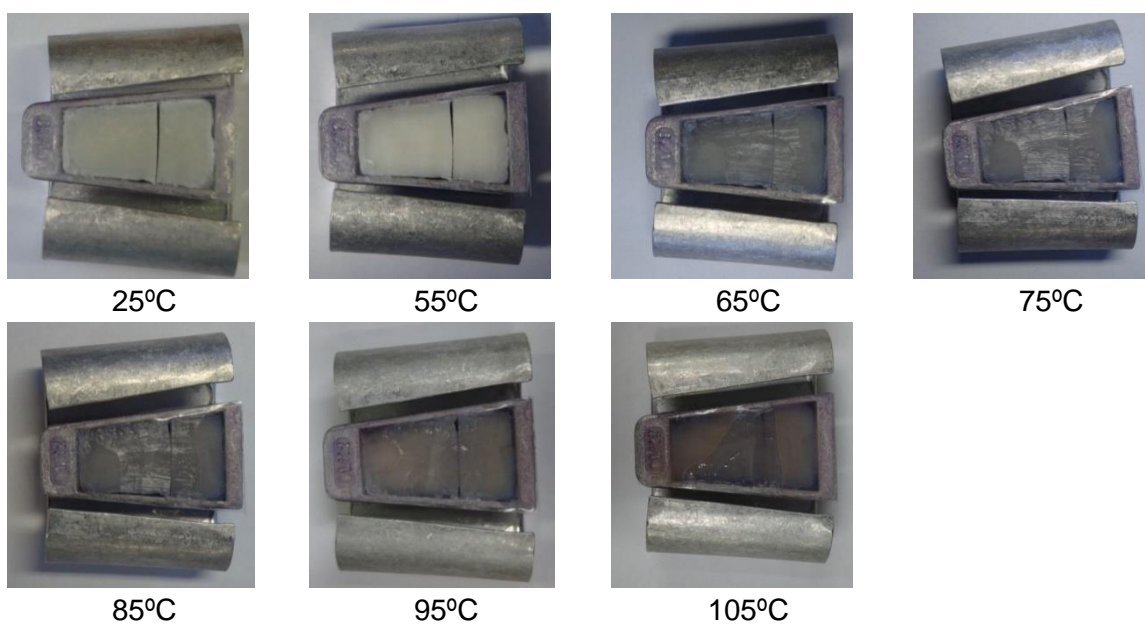


FIGURA 57 - ENSAIO EM ESTUFA COM A CERA DE POLIETILENO.

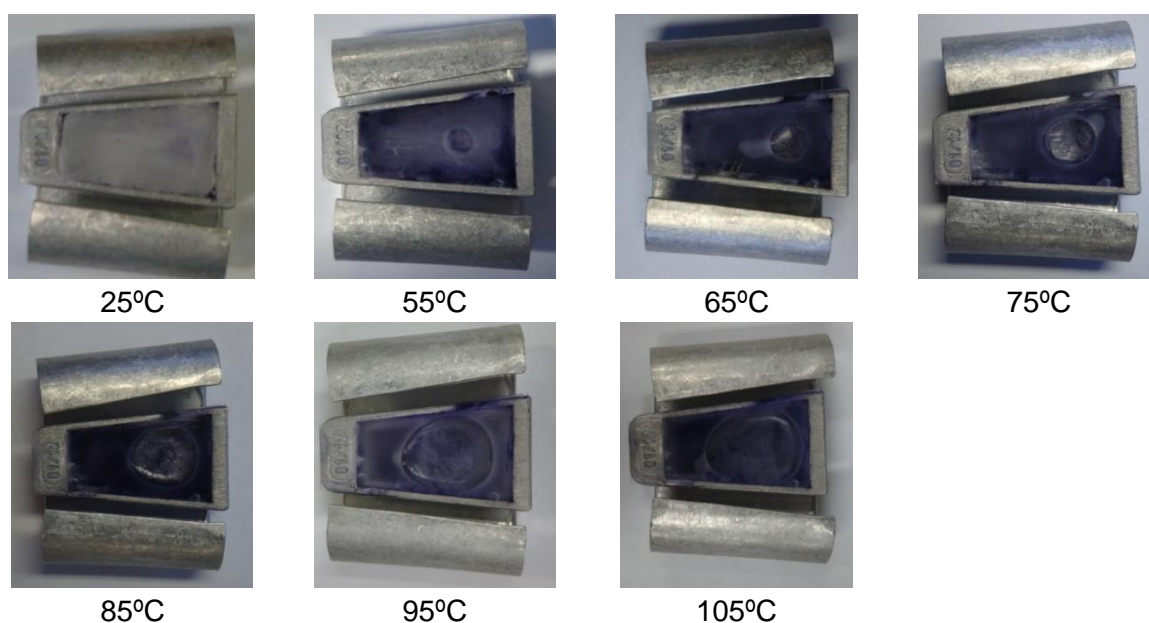


FIGURA 58 - ENSAIO EM ESTUFA COM A PARAFINA.

O ensaio elétrico realizado na condição 2 com a cera de polietileno está ilustrado na Figura 59. Constatou-se que na temperatura de 105°C ocorreu o derretimento da cera, fazendo com que o sensor escorresse para o chão.

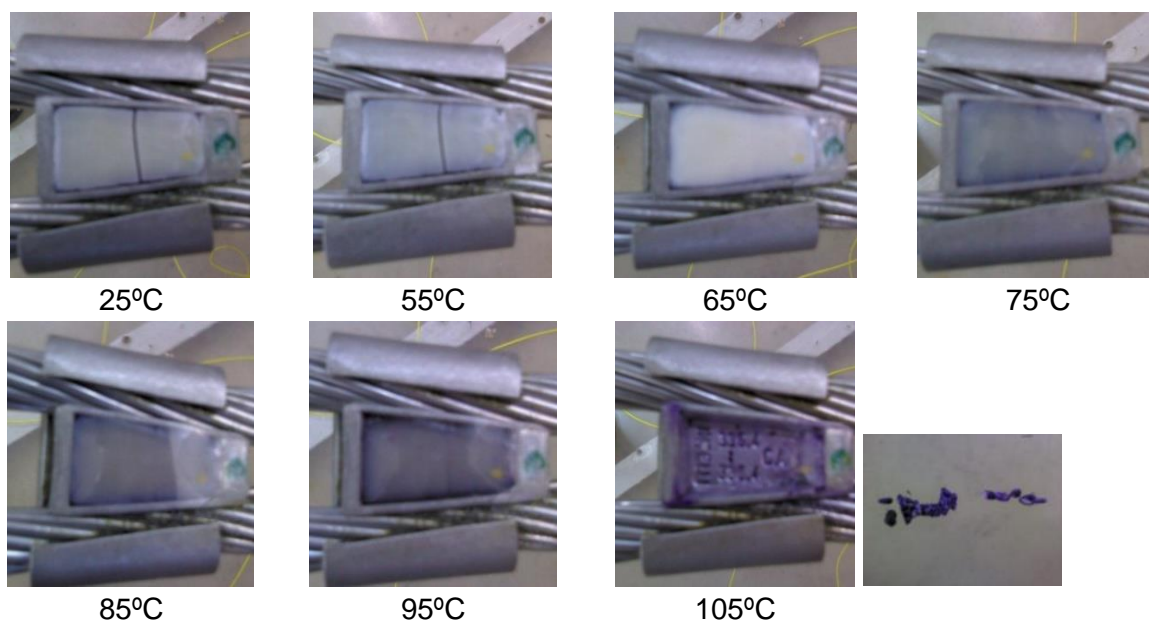


FIGURA 59 - ENSAIO ELÉTRICO COM A CERA DE POLIETILENO.

Os resultados obtidos com a parafina estão ilustrados na Figura 60. Igualmente ao ensaio com a cera, a parafina escorreu a partir de 65°C devido à sua fusão. Por isso não é possível visualizar a mudança de coloração.

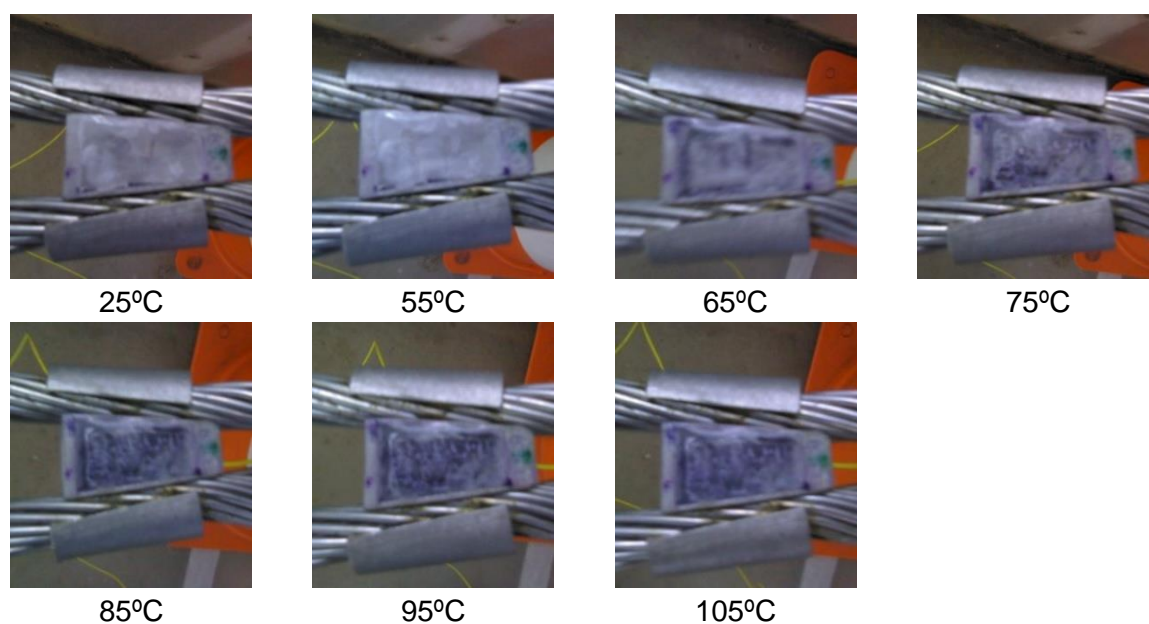


FIGURA 60 - ENSAIO ELÉTRICO COM A PARAFINA.



Com esses testes realizados, principalmente em estufa, verificou-se a funcionalidade dos sensores desenvolvidos nesse trabalho. Vale ressaltar, porém, que o formato utilizado no presente momento não corresponde ao formato final de aplicação dos sensores em conectores elétricos. Para fins de testes preliminares, aproveitou-se que o conector cunha estudado possuía uma parte vazada em sua estrutura para montagem do sensor. Isso acarretou em um sistema espesso, que dificultou a difusão de calor devido à condução térmica e, conseqüentemente, prejudicou a difusão do pigmento. Além disso, a proteção do sensor no conector não viabilizou uma estanqueidade necessária tal que evitasse o vazamento do sensor quando atingisse a transição de fase. Diante disso alguns ajustes serão necessários para que aplicação no conector seja adequada.

## 5.6. COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO CONTENDO ADITIVOS E PIGMENTOS

A fim de avaliar a estabilidade do material em ambientes externos, foram estudadas três formulações de cera de polietileno, uma sem pigmento e duas com pigmento. Elas foram submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo artificial.

### 5.6.1. Cera de polietileno sem pigmento

Os resultados da análise térmica de DSC da cera de polietileno sem pigmento antes e após 4 tempos de envelhecimento em câmara de intemperismo estão ilustrados desde a Figura 61 até a Figura 63.

Analizando as curvas calorimétricas obtidas na primeira varredura de aquecimento observa-se que o condicionamento na câmara de intemperismo artificial modificou a morfologia do material, quando comparado com o material não envelhecido. Esse fato deve ter sido causado, principalmente, pelo tratamento térmico devido a câmara operar a 65°C e o material possuir transições nessa temperatura. Na segunda varredura, em que a história térmica do material foi apagada, não se observou alterações significativas na morfologia. Isso indica que não ocorreram processos de degradação que modificassem de forma considerável a estrutura do material e consequentemente a morfologia. Isso ocorre tanto nos materiais contendo aditivos como nos materiais sem aditivação.

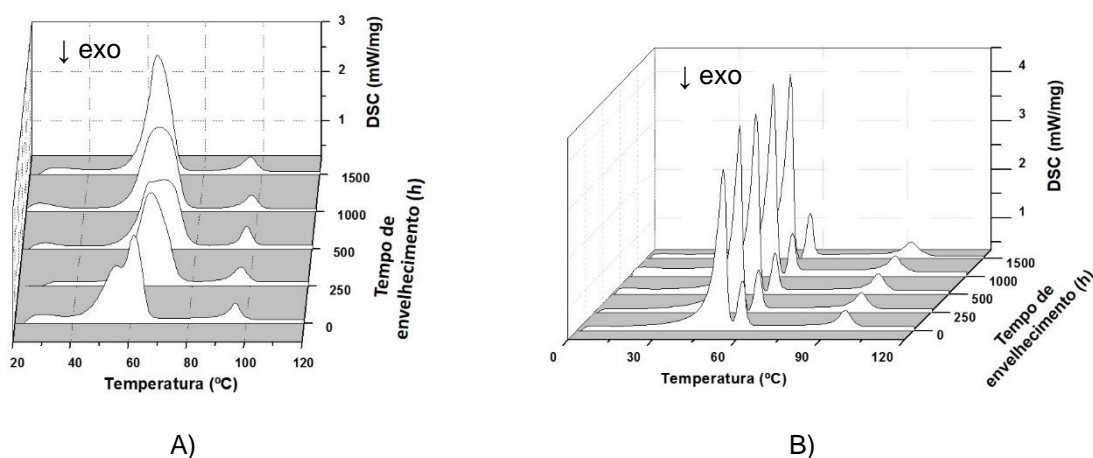


FIGURA 61 - CURVAS CALORIMÉTRICAS DA CERA DE POLIETILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

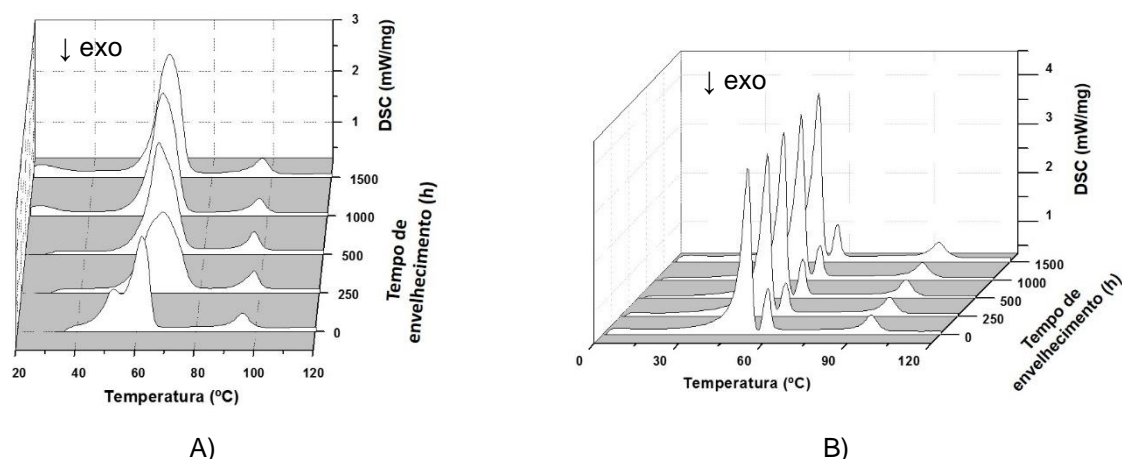


FIGURA 62 - CURVAS CALORIMÉTRICAS DA CERA DE POLIETILENO COM 0,5% ANTIOXIDANTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

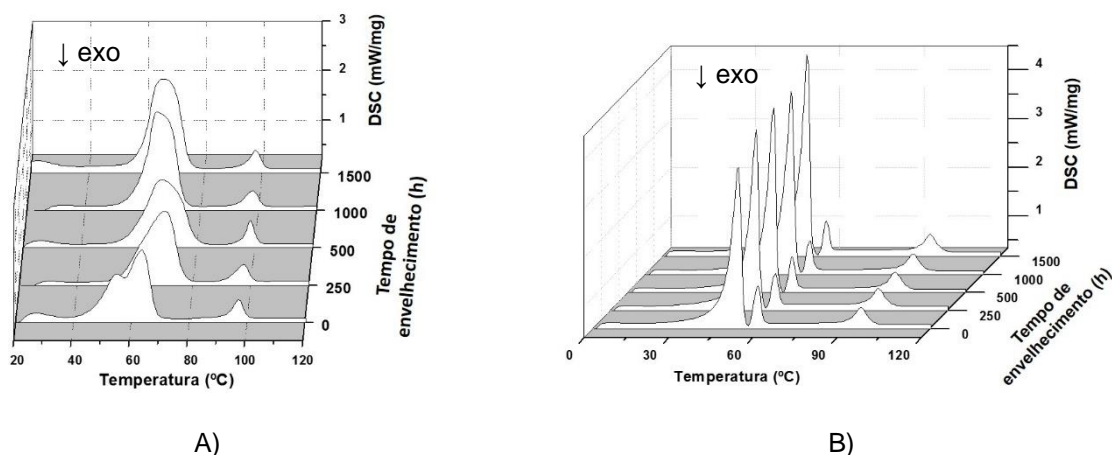
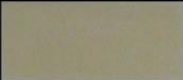
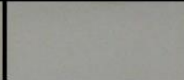
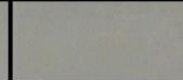
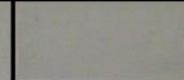
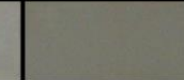
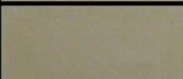
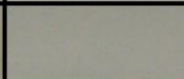
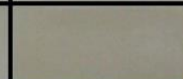
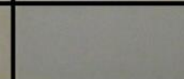
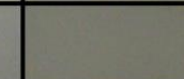
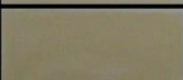
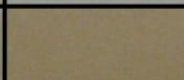
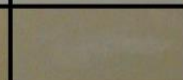
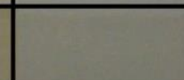
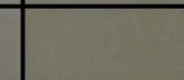


FIGURA 63 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM 0,5% ANTIOXIDANTE E 0,5% FOTOESTABILIZANTE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

Além da análise térmica, foram realizadas medidas de cor. Na Figura 64 estão ilustradas as amostras após o tempo de envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo. É possível notar que o envelhecimento acarretou alterações sutis na coloração, principalmente nas amostras com aditivação. Nas Figura 65, 66 e 67 estão indicadas a quantidade de vermelho, verde e azul, respectivamente presente nas composições de cera de polietileno estudadas. Os desvios nas medidas realizadas em triplicata foram insignificantes, por isso não estão ilustradas.

Pelas medidas de cor, as amostras que apresentaram menores alterações com o envelhecimento acelerado foram as sem aditivos. Isso pode ter ocorrido devido a migração dos aditivos durante a exposição na câmara. No entanto, as alterações apresentadas não afetariam o desempenho do sensor, pois

apresentaram, em geral, desvios de até 15% nas quantidades de vermelho, verde e azul em relação à amostra não envelhecida.

	0 h	250h	500 h	1000 h	1500 h
1					
2					
3					

1. Puro 2. 0,5% antioxidante 3. 0,5% antioxidante + 0,5% fotoestabilizante

FIGURA 64 - AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO ACCELERADO.

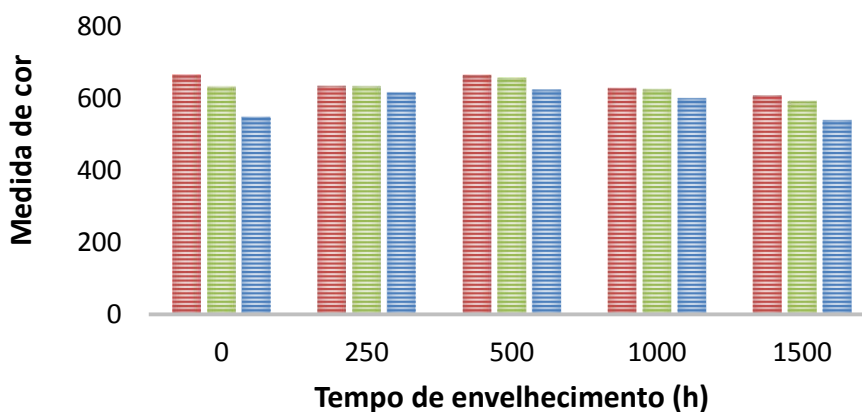


FIGURA 65 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO SEM ADITIVOS.

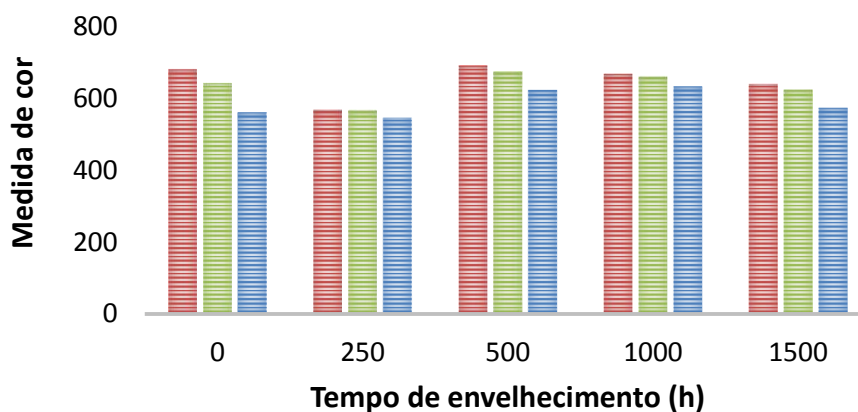


FIGURA 66 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM 0,5% ANTIOXIDANTE.

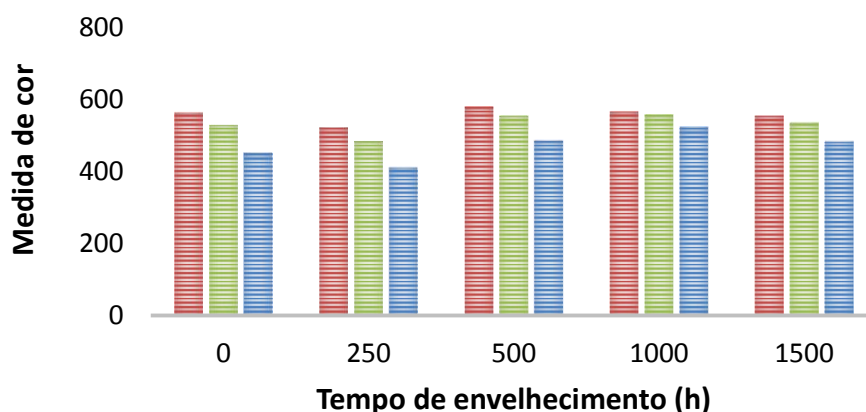


FIGURA 67 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM 0,5% ANTIOXIDANTE E 0,5% FOTOESTABILIZANTE.

#### 5.6.2. Cera de polietileno com pigmento violeta A

Os resultados da análise térmica de DSC da cera com pigmento violeta A antes e após 4 tempos de envelhecimento em câmara de intemperismo estão ilustrados desde a Figura 68 até a Figura 70.

Nesse caso, ocorreram alterações na morfologia cristalina do material com pigmento. Na segunda varredura pode-se notar que houve redução do segundo pico com o tempo de exposição na câmara de intemperismo, provavelmente causado por degradação da cera. Ainda assim, as alterações apresentadas são pequenas e devem afetar pouco o desempenho do sensor, mesmo porque até que ocorra falha no conector essa camada fica protegida pela camada sem pigmento.

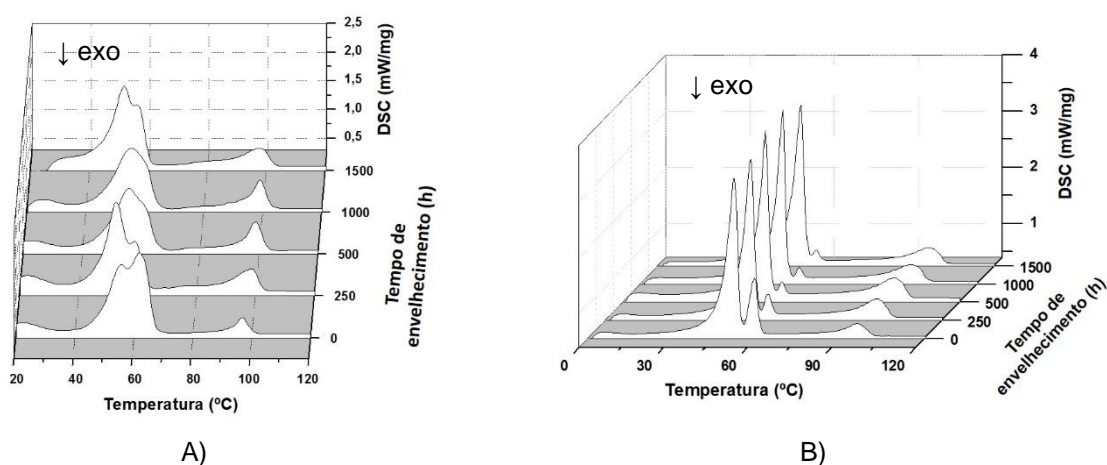


FIGURA 68 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA A EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

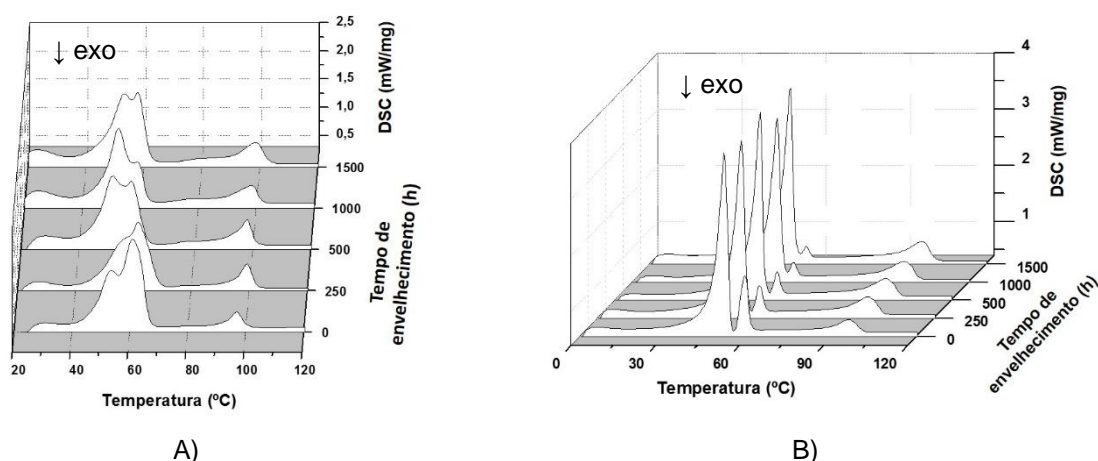


FIGURA 69 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA A COM 0,5% ANTIOXIDANTE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

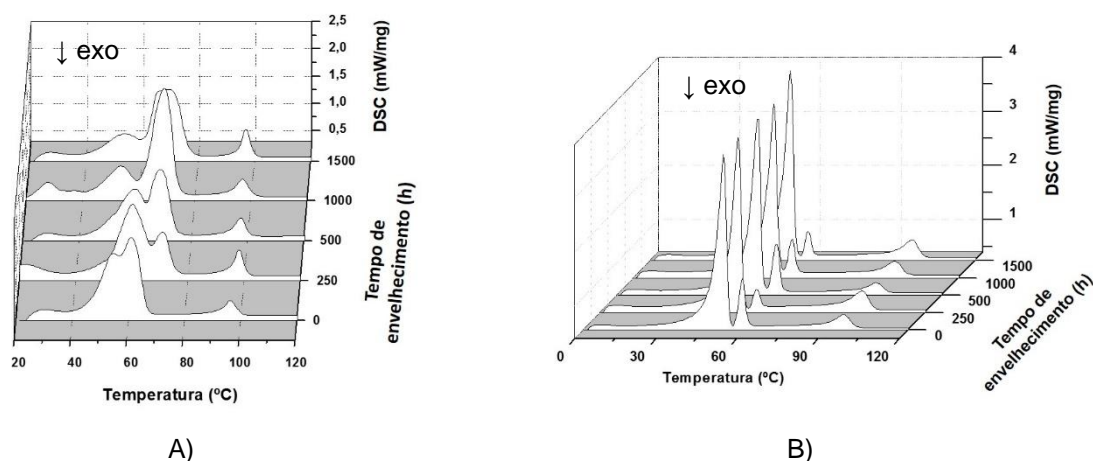


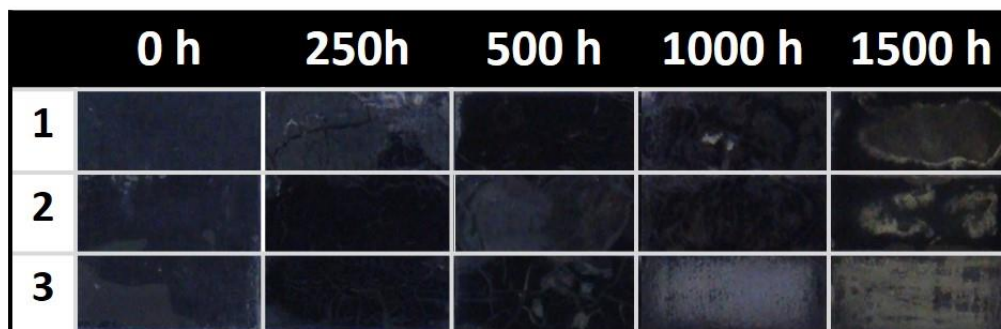
FIGURA 70 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA A COM 0,5% ANTIOXIDANTE E 0,5% FOTOESTABILIZANTE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

Na Figura 71 estão ilustradas as amostras antes e após o tempo de envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo. Nas Figura 72, 73 e 74 estão indicadas respectivamente a quantidade de vermelho, verde e azul presente nas composições de cera com pigmento violeta A estudadas. Os desvios nas medidas realizadas em triplicata foram insignificantes, por isso não estão ilustradas.

Algumas amostras com pigmento violeta A após exposição ao envelhecimento acelerado na câmara de intemperismo apresentaram pontos esbranquiçados na superfície. Isso refletiu nos resultados de medidas de cor em que é possível observar oscilações nos valores medidos. Nesse caso, os desvios nas quantidades de vermelho, verde e azul em relação à amostra sem envelhecimento atingiram valores acima de 200%, principalmente nas amostras com 1000 e 1500

horas. Esse fato pode ser atribuído a migrações dos aditivos adicionados para a superfície, que podem também estar associadas a incompatibilidade do pigmento com a cera e os aditivos.

Diante de tais alterações ocasionadas com a adição do pigmento violeta A, buscou-se estudar outro pigmento que atribuisse maior estabilidade à radiações UV.



1. Puro 2. 0,5% antioxidante 3. 0,5% antioxidante + 0,5% fotoestabilizante

FIGURA 71 - AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA A ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO.

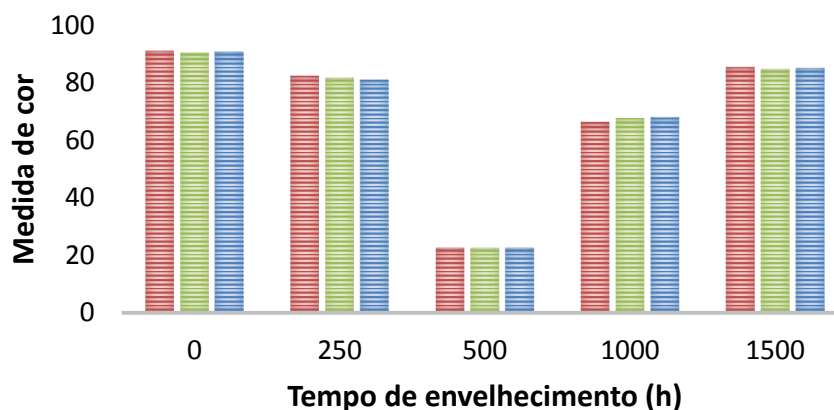


FIGURA 72 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTAÇÃO VIOLETA A SEM ADITIVOS.

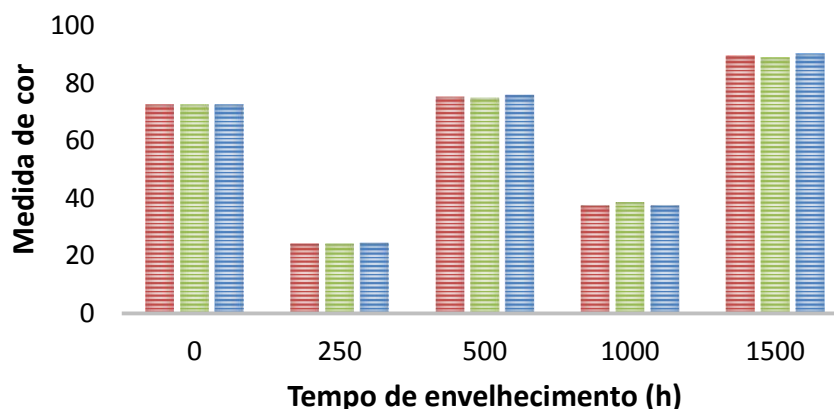


FIGURA 73 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTAÇÃO VIOLETA A E COM ANTIOXIDANTE.



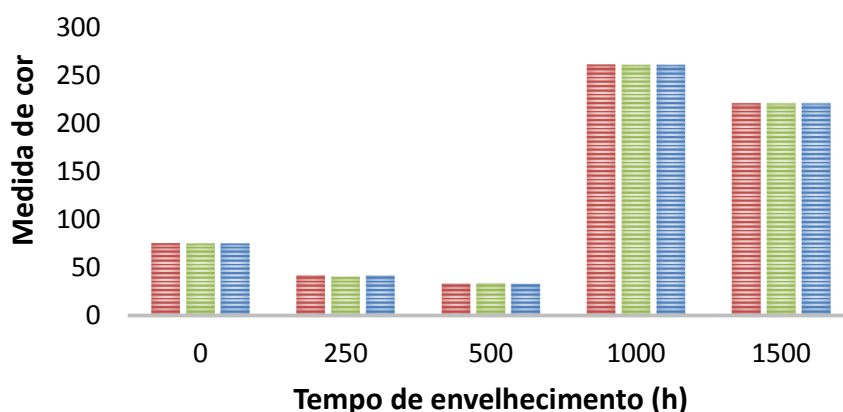


FIGURA 74 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTAÇÃO VIOLETA A E COM ANTIOXIDANTE E FOTOESTABILIZANTE.

### 5.6.3. Cera de polietileno com pigmento violeta B

Os resultados da análise térmica de DSC da cera com pigmento violeta B antes e após 4 tempos de envelhecimento em câmara de intemperismo estão ilustrados desde a Figura 75 até a Figura 77.

Nota-se que, diferente do caso anterior, a adição do pigmento violeta B não altera de forma significativa a morfologia cristalina do material com a exposição à radiações UV. Além disso, o comportamento apresentado na primeira e segunda varredura nesse caso é muito semelhante à cera de polietileno sem pigmentos, corroborando com a ideia que o pigmento violeta B não traz modificações às composições com o envelhecimento acelerado.

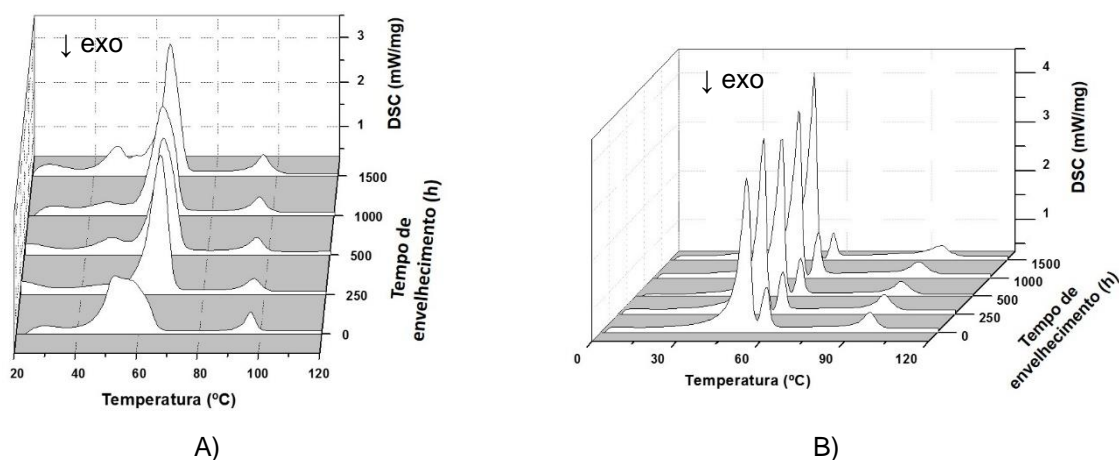


FIGURA 75 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA B EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.



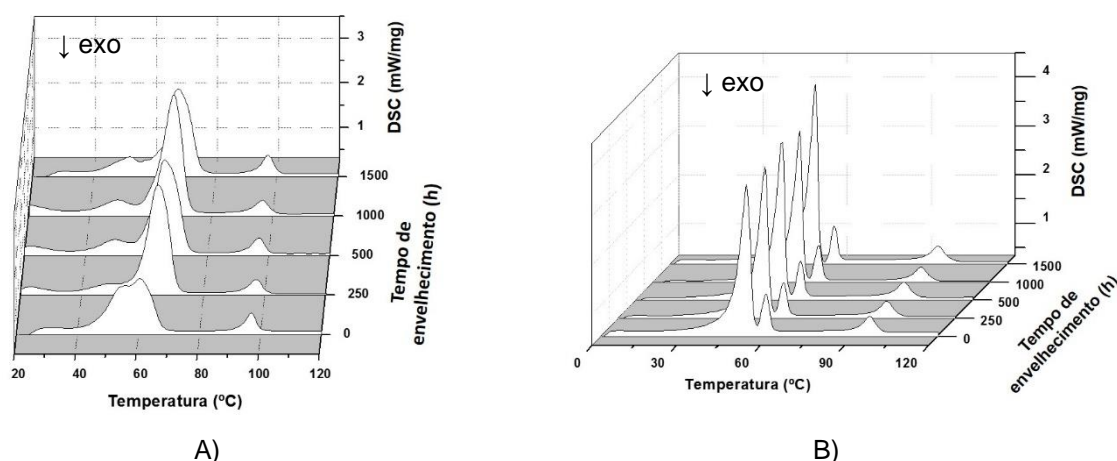


FIGURA 76 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA B COM 0,5% ANTIOXIDANTE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

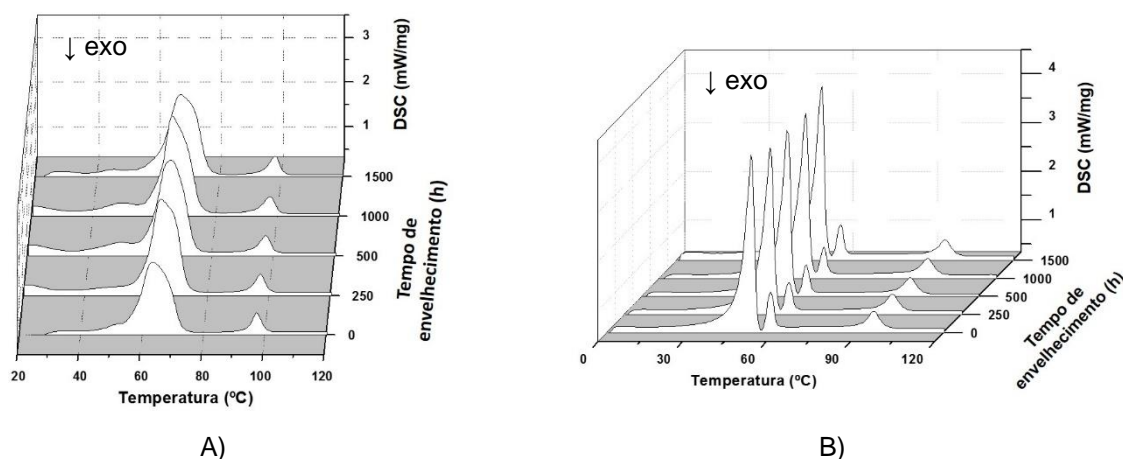


FIGURA 77 - CURVA CALORIMÉTRICA DA CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA B COM 0,5% ANTIOXIDANTE E 0,5% FOTOESTABILIZANTE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

Na Figura 78 estão ilustradas as amostras após o tempo de envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo. As alterações visíveis de coloração nas amostras são bastante sutis mesmo em 1500 horas. Essa estabilidade na coloração pode ser visualizada nas medidas de cor ilustradas nas Figura 79, 80 e 81, em que estão indicadas respectivamente a quantidade de vermelho, verde e azul presente nas composições de cera com pigmento violeta B estudadas. Os desvios nas medidas realizadas em triplicata foram insignificantes, por isso não estão ilustradas.

Além de conferir melhor estabilidade nas propriedades térmicas do material, o pigmento B apresentou poucas alterações de coloração quando expostos à radiação UV. As amostras de 1000 horas foram as que apresentaram os maiores desvios, de

20 a 40%, nas quantidades de vermelho, verde e azul foram quando comparadas às amostras sem envelhecimento.

	0 h	250h	500 h	1000 h	1500 h
1					
2					
3					

1. Puro 2. 0,5% antioxidante 3. 0,5% antioxidante + 0,5% fotoestabilizante

FIGURA 78 - AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTO VIOLETA B APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO.

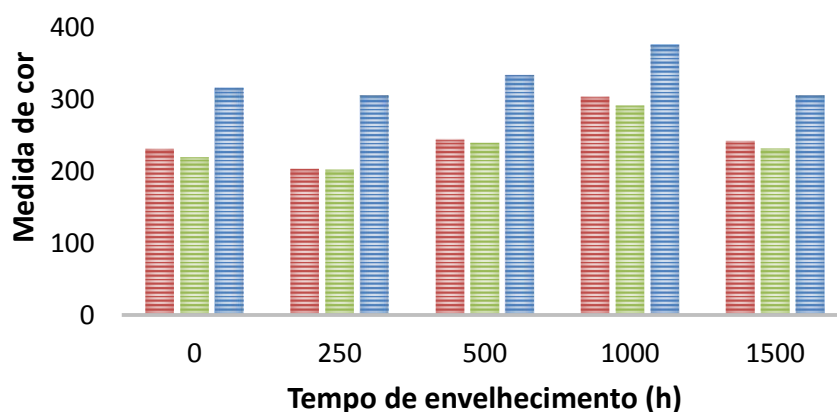


FIGURA 79 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTAÇÃO VIOLETA B SEM ADITIVOS.

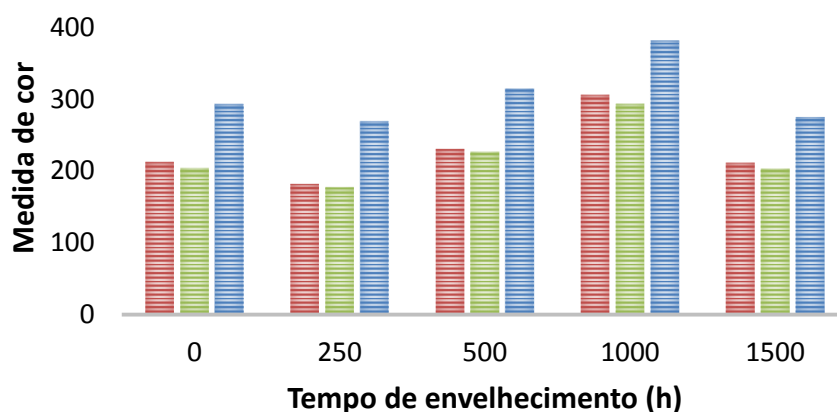


FIGURA 80 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTAÇÃO VIOLETA B COM ANTIOXIDANTE.

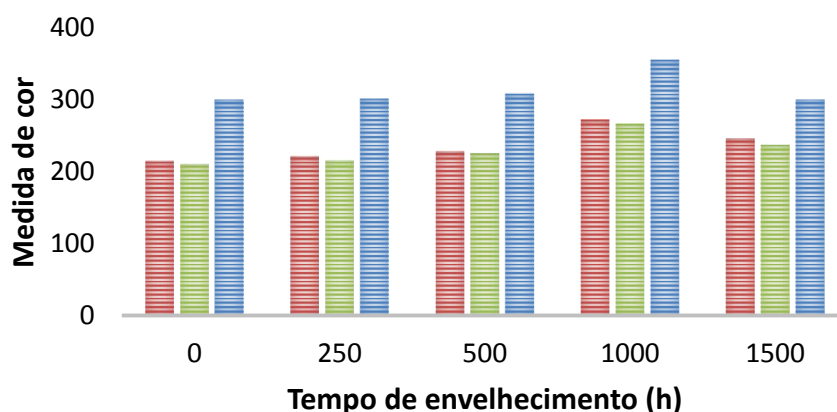


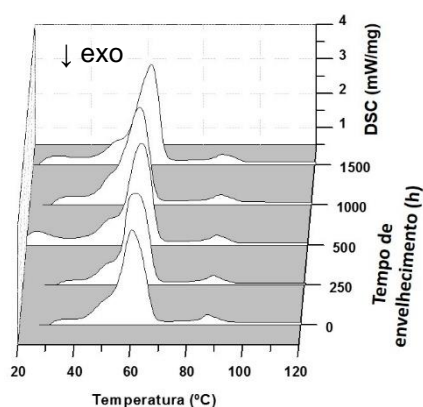
FIGURA 81 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CERA DE POLIETILENO COM PIGMENTAÇÃO VIOLETA B COM ANTIOXIDANTE E FOTOESTABILIZANTE.

#### 5.7. COMPOSIÇÃO CONTENDO 50% CERA DE POLIETILENO E 50% PARAFINA E ADITIVOS

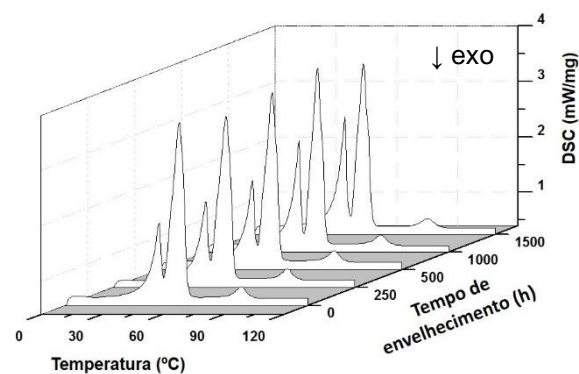
Para testar um sensor que atuasse em temperatura intermediária entre 60°C e 100°C, foi preparada uma composição contendo 50% de cera de polietileno e 50% de parafina. Seguindo a metodologia anterior, essa composição também foi exposta na câmara de intemperismo artificial e avaliada pelo ensaio de DSC.

Nota-se pelos resultados ilustrados desde a Figura 82 até a Figura 84 que a morfologia cristalina dessa composição é diferente tanto da parafina como da cera, indicando possível co-cristalização.

Assim como a cera sem pigmento, a composição intermediária com parafina não apresentou alterações nas curvas calorimétricas na segunda varredura (em que a história térmica do material é apagada) indicando que não ocorreram alterações morfológicas permanentes com a exposição à radiação UV.

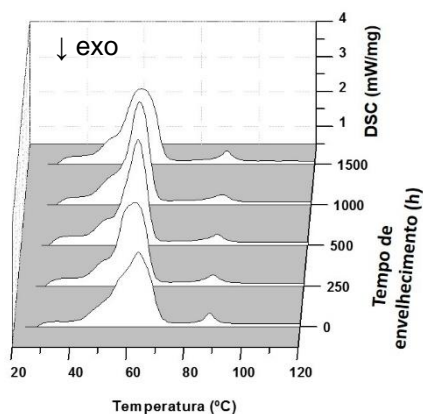


A)

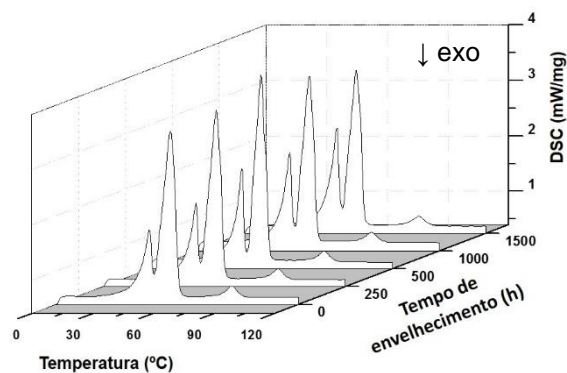


B)

FIGURA 82 - CURVA CALORIMÉTRICA DA COMPOSIÇÃO 50% CERA DE POLIETILENO E 50% PARAFINA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

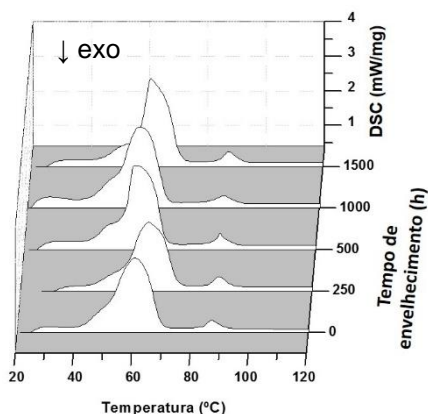


A)

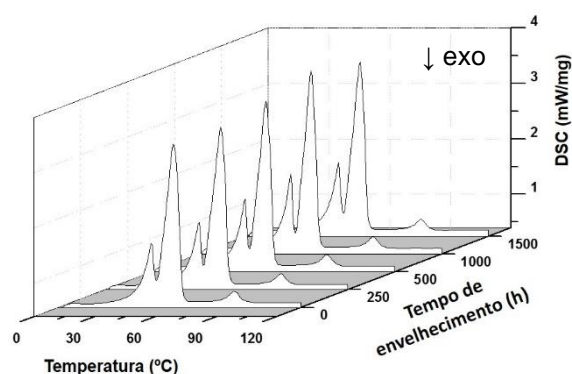


B)

FIGURA 83 - CURVA CALORIMÉTRICA DA COMPOSIÇÃO 50% CERA DE POLIETILENO E 50% PARAFINA COM 0,5% ANTIOXIDANTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.



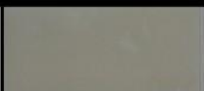
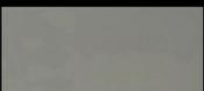
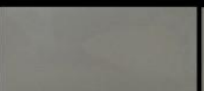
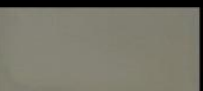

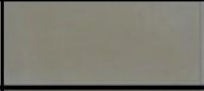
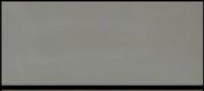

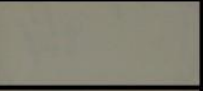


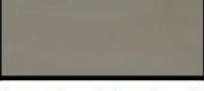

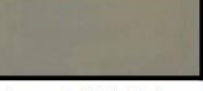

A)



B)

FIGURA 84 - CURVA CALORIMÉTRICA DA COMPOSIÇÃO 50% CERA DE POLIETILENO E 50% PARAFINA COM 0,5% ANTIOXIDANTE E 0,5% FOTOESTABILIZANTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO: A) PRIMEIRA; B) SEGUNDA VARREDURA DE AQUECIMENTO.

Na Figura 85 estão ilustradas as amostras após o tempo de envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo. Nota-se que coloração das amostras não apresentaram alterações significativas com o envelhecimento acelerado, o que torna o material aplicável no sensor. As medidas de cor, apresentadas nas Figura 86, 87 e 88, também não apresentaram alterações significativas, com desvios de até 10% na quantidade de vermelho, verde e azul quando comparadas às amostras sem envelhecimento. Os desvios nas medidas realizadas em triplicata foram insignificantes, por isso não estão ilustradas.

	0 h	250h	500 h	1000 h	1500 h
1					
2					
3					

1. Puro 2. 0,5% antioxidante 3. 0,5% antioxidante + 0,5% fotoestabilizante

FIGURA 85 - AMOSTRAS DE 50% CERA DE POLIETILENO 50% PARAFINA APÓS ENVELHECIMENTO ACCELERADO.

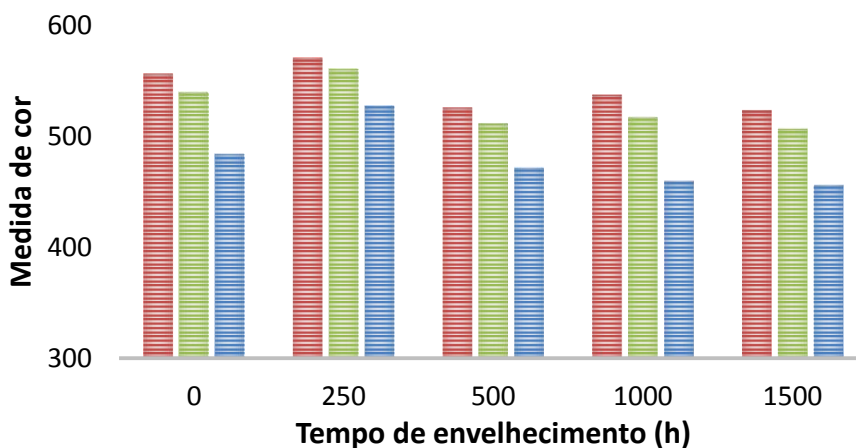


FIGURA 86 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE 50% CERA DE POLIETILENO 50% PARAFINA SEM ADITIVOS.

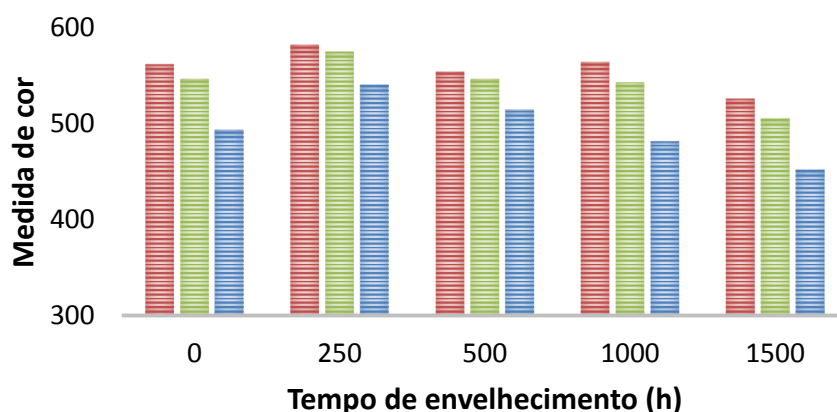


FIGURA 87 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE 50% CERA DE POLIETILENO 50% PARAFINA COM ANTIOXIDANTE.

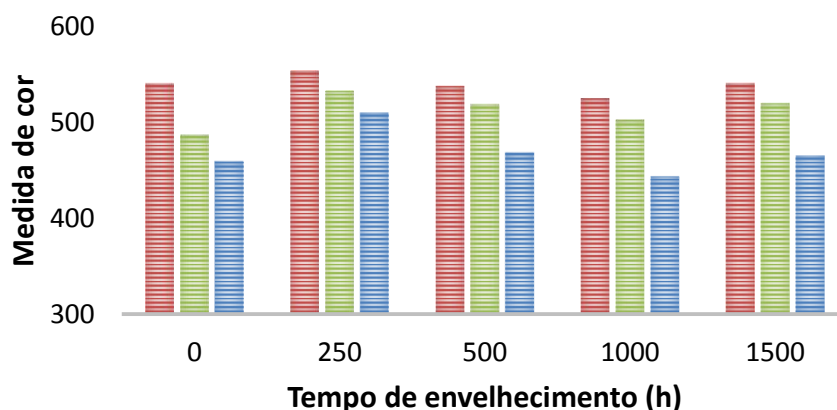


FIGURA 88 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE 50% CERA DE POLIETILENO 50% PARAFINA COM ANTIOXIDANTE E FOTOESTABILIZANTE.

Diante dos estudos realizados quanto à fotodegradação dos materiais, observou-se que exceto a composição contendo pigmento violeta A, não houve alterações significativas na morfologia, estrutura, propriedades térmicas e coloração com a exposição à radiações UV. Isso indica que os materiais podem ser aplicados na confecção do sensor desenvolvido nesse trabalho, e utilizados em ambientes externos, conforme requerido na utilização de conectores cunha.

O estudo da fotodegradação não foi realizado na parafina pelo fato de a câmara de intemperismo operar em uma temperatura muito próxima à fusão do material. Mas a composição intermediária fornece uma ideia de seu comportamento.



### 5.8. COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA

Após verificar a viabilidade de se compor formulações com cera de polietileno e parafina, foram preparadas diversas composições a fim de se obter uma gama de sensores atuando em temperaturas variadas. Os resultados obtidos pela segunda varredura de aquecimento da análise térmica de DSC estão ilustradas na Figura 89 em dois ângulos diferentes para facilitar a visualização.

Na curva calorimétrica das composições de cera e parafina é possível observar a presença de dois picos endotérmicos principais, o primeiro entre 50°C e 60°C aproximadamente, e o segundo a temperaturas acima de 80°C. Nota-se que o incremento de cera de polietileno na composição faz com que esse segundo pico se desloque para temperaturas mais altas de forma proporcional.

Nas composições contendo 20%, 30% e 40% de cera de polietileno nota-se que a miscibilidade de tais misturas é parcial. Isso porque é possível distinguir as contribuições de fusão cristalina na faixa de temperatura que compreende entre 30°C e 65°C referentes à porção de parafina (os picos endotérmicos das extremidades) e à porção de cera de polietileno (pico endotérmico central). Nas composições acima de 50% de cera de parafina essa distinção não é possível de ser realizada, indicando que a miscibilidade entre esses materiais é maior, apontando para uma possibilidade de co-cristalização.

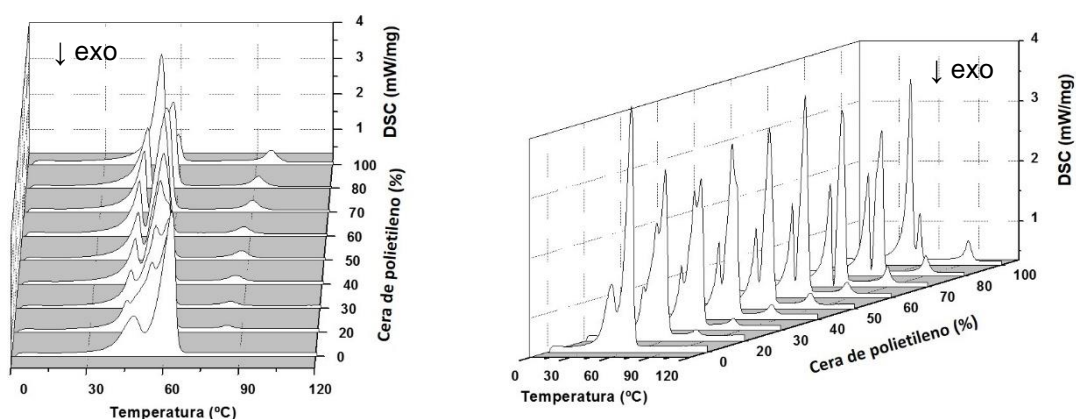


FIGURA 89 - CURVA CALORIMÉTRICA DAS COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA.

Analisando as áreas referentes aos picos endotérmicos, observa-se que o primeiro pico (Figura 90) diminui com a adição de cera de polietileno na composição. Como a área é proporcional à cristalinidade [57], pode-se dizer que tal adição faz com que a cristalinidade do material diminua.

O segundo pico (Figura 91) apresenta um comportamento oposto porque a quantidade de cera de polietileno, material que contribui para formação do segundo pico endotérmico em temperaturas mais elevadas, está aumentando.

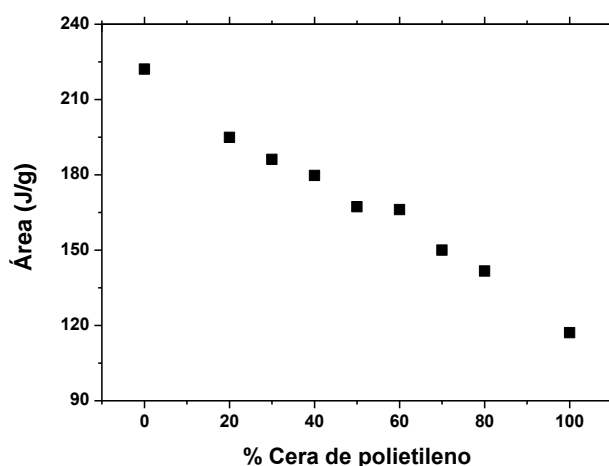


FIGURA 90 - ÁREA REFERENTE AO PRIMEIRO PICO ENDOTÉRMICO DAS COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA.

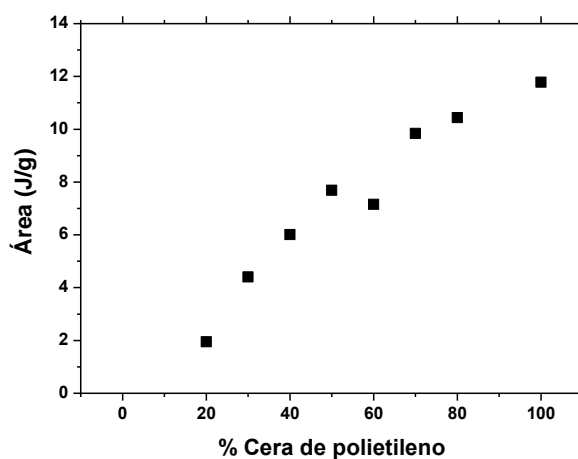


FIGURA 91 - ÁREA REFERENTE AO SEGUNDO PICO ENDOTÉRMICO DAS COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA.



Analisando a cristalinidade pelos espectros obtidos pela difração por raio X (Figura 92 e 93), observa-se que a parafina apresenta dois picos bem intensos e definidos com cristalinidade superior à apresentada pela cera de polietileno. Tal resultado corrobora com os resultados anteriores obtidos pelo DSC. A área do primeiro pico do DSC, correspondente à maior contribuição cristalina do material, e o grau de cristalinidade calculado pelo DRX diminuem à medida que é adicionado cera de polietileno ao sistema.

As diferenças de miscibilidade dos componentes de acordo com as proporções de cera de polietileno e parafina não foram possíveis de se visualizar nessa análise.

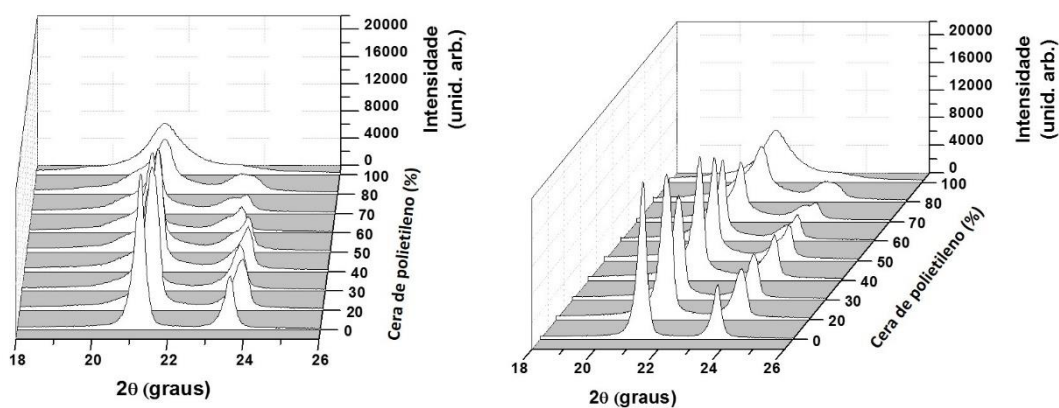


FIGURA 92 - ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA.

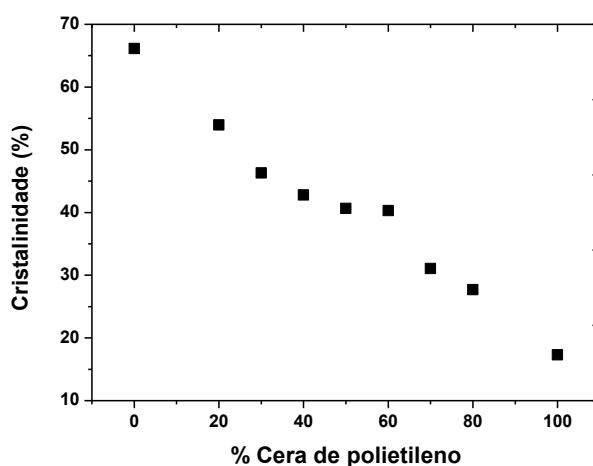


FIGURA 93 - CRISTALINIDADE DAS COMPOSIÇÕES DE CERA DE POLIETILENO E PARAFINA OBTIDAS PELO DRX.

Visto que as composições contendo cera de polietileno e parafina apresentam duas fusões cristalinas em temperaturas distantes, buscou-se investigar a temperatura de amolecimento das composições. Tal temperatura seria suficiente para dar início aos processos de difusão do pigmento e, portanto, acionar o sensor.

Sendo assim, foi realizada a análise de DMA no modo penetração. Na Figura 94, constam os valores do primeiro e segundo pico de temperatura obtidos pela Tan  $\delta$  de cada composição.

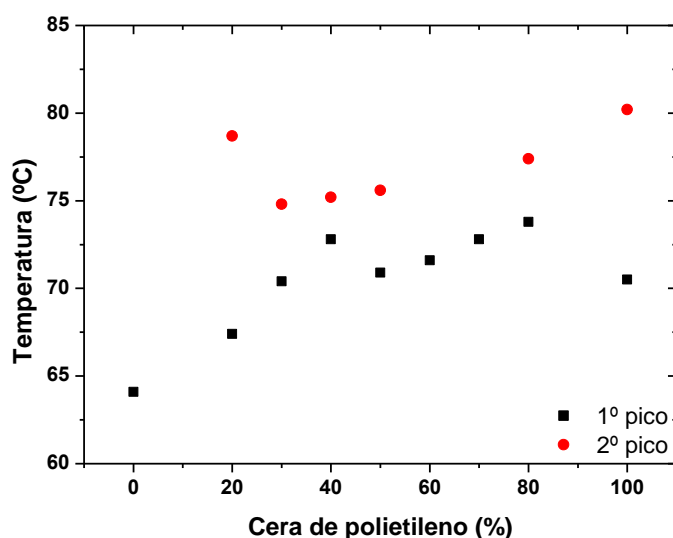


FIGURA 94 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÕES OBTIDAS PELA ANÁLISE DE DMA.

Analizando primeiramente as composições em sua forma pura, observa-se que a temperatura de amolecimento obtida pelo DMA para a parafina (0% cera de polietileno) são coerentes com os resultados obtidos pelo DSC discutidos anteriormente. Ambos evidenciam que o material se funde a uma temperatura próxima a 63-64°C. Isso indica que a parafina possui uma distribuição mais estreita de tamanho de cristais, por isso sua fusão apresenta-se melhor definida.

Já a cera de polietileno apresenta dois picos de amolecimento que diferem-se dos picos obtidos pela análise de DSC. Isso ocorre porque, conforme discutido anteriormente, a cera de polietileno pode conter frações do polímero polietileno em sua composição. Tal presença dificulta a fusão completa da fase cristalina, não sendo muito precisa a definição da temperatura em que realmente ocorre a fusão do material.

As composições de 20% a 40% de cera de polietileno apresentam dois picos que indicam dois momentos distintos de amolecimento. Uma possível explicação para esse efeito seria a não miscibilidade dos compostos, conforme discutida nos resultados da análise térmica DSC.

A composição com 50% de cera de polietileno, nesse caso, apresentou dois picos em temperaturas distintas, indicando uma possível imiscibilidade entre os componentes nessa proporção. Tal fato não pôde ser observado nitidamente na análise térmica de DSC. Uma possível explicação para esse fato, pode ser a diferença na sensibilidade dos ensaios.

As composições contendo 60% e 70% de cera de polietileno possuem apenas um pico no DMA. Tal situação corrobora com a hipótese de co-cristalização dos materiais, conforme visto na análise de DSC. Ao adicionar mais cera de polietileno, como no caso da composição com 80% desse material, há uma separação de picos novamente, o que pode indicar que houve separação dos componentes.

Com esse estudo observou-se que as composições apresentam temperaturas intermediárias de amolecimento, porém de forma não-linear, devido às interações que os componentes adquirem de acordo com as proporções entre os materiais.

Cabe ressaltar que a análise de DMA realizada nesse trabalho não possui software adequado para analisar materiais em fase líquida. Nesse estudo realizou-se apenas uma tentativa preliminar de determinar a temperatura suficiente para iniciar os processos difusivos. Uma possível análise capaz de fornecer dados mais confiáveis seria utilizar um reômetro.

### 5.9. FILME DE POLICARBONATO

O filme de policarbonato utilizado para fins de proteção do sensor desenvolvido foi avaliado quanto à fotodegradação em câmara de intemperismo artificial (Figura 95). Em cada intervalo de tempo foram realizadas medidas de cor e brilho. As medidas de cor estão ilustradas na Figura 96, e as medidas de brilho estão detalhadas na Figura 97.

Observa-se que com 2000 horas de envelhecimento acelerado houve um aumento na opacidade do filme, porém ainda apresentou certa transparência capaz de permitir a visualização através do filme. As medidas de cor e brilho alteraram-se significativamente somente após 1500 horas.



0 horas



250 horas



500 horas



1000 horas



1500 horas



2000 horas

FIGURA 95 - AMOSTRAS DE FILME DE POLICARBONATO ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO.

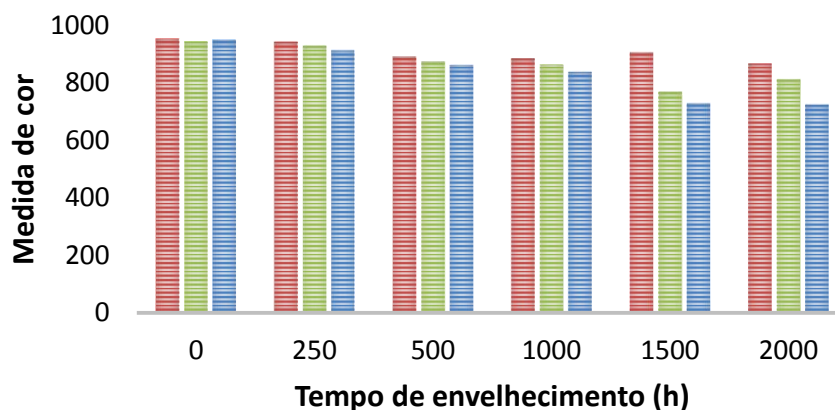


FIGURA 96 - QUANTIDADE DE VERMELHO, VERDE E AZUL RESPECTIVAMENTE, PRESENTE NAS AMOSTRAS DE FILME DE POLICARBONATO.

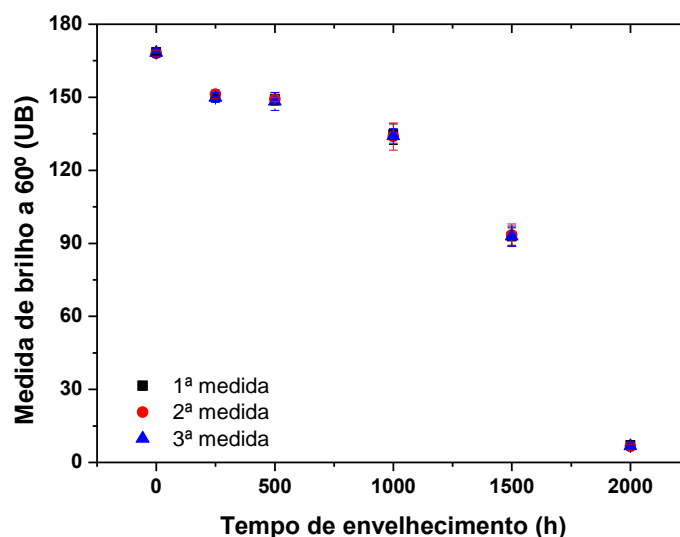


FIGURA 97 - RESULTADOS DE MEDIDAS DE BRILHO A 60° PARA O FILME DE POLICARBONATO.

As propriedades mecânicas do filme novo e envelhecido (1500 e 2000 horas) também foram avaliadas. Os resultados estão apresentados nas Figura 98 e 99. Observa-se que o envelhecimento alterou de forma expressiva as propriedades mecânicas do material, principalmente quanto ao alongamento. No entanto, o filme de polycarbonato tem função de proteção do sensor, não havendo muitas solicitações mecânicas. Diante disso, não comprometeria de forma relevante no desempenho do sensor.

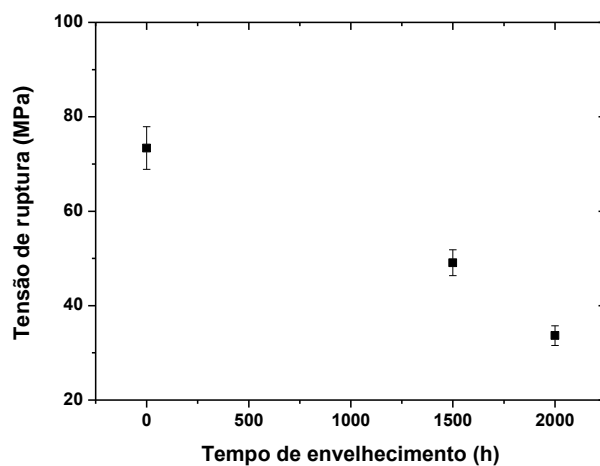


FIGURA 98 - TENSÃO DE RUPTURA DO FILME DE POLICARBONATO NOVO E ENVELHECIDO A 1500 E 2000 HORAS.

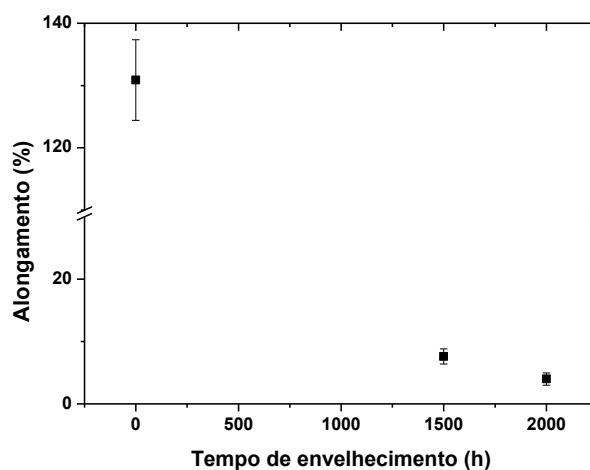


FIGURA 99 - ALONGAMENTO DO FILME DE POLICARBONATO NOVO E ENVELHECIDO A 1500 E 2000 HORAS.

## 6. CONCLUSÕES

Os materiais termocrômicos caracterizados para utilização de sinalização de sobreaquecimento em conexões elétricas apresentaram uma boa correlação de transição de cor nas temperaturas de ensaio e a informada pelo fabricante. A transição de cor foi de fácil visualização, exceto para as tintas termocrômicas irreversíveis resistentes à água cuja alteração de cor foi bastante sutil.

Alguns materiais avaliados apresentaram descolorações em temperaturas próximas a 100°C como as fitas termoindicadoras e as tintas termocrômicas azul e verde irreversíveis à base d'água.

Os materiais termocrômicos quando avaliados para utilização em ambientes externos não mostraram-se resistentes à radiação UV. Perdem sua coloração característica e consequentemente sua funcionalidade. Sendo assim, não são apropriados para uso em conectores cunha.

Em busca de um sensor que atuasse de forma irreversível e aplicável em ambientes externos, utilizou-se materiais como a cera de polietileno e a parafina por apresentarem transições de fase na temperatura de interesse. Os sensores desenvolvidos, tanto de cera de polietileno quanto de parafina, mostraram-se eficientes quanto à sinalização de aquecimento na temperatura de fusão dos materiais que os compõem.

Quando submetidos ao envelhecimento acelerado, as composições de cera de polietileno (na presença ou não de antioxidantes e fotoestabilizantes) não apresentaram sinais de alterações na morfologia cristalina e de coloração de forma significativa. A adição do pigmento violeta A apresentou indícios de degradação, uma vez que ocasionou pequenas alterações na morfologia das composições. Além disso, apresentou pontos esbranquiçados após a exposição à radiações UV, o que modificou a coloração. A adição do pigmento violeta B conferiu maior estabilidade às propriedades térmicas e à coloração do material diante o envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo.

Foi possível realizar composições contendo cera de polietileno e parafina para obter sensores atuando em temperaturas intermediárias. Verificou-se que o envelhecimento acelerado na composição contendo 50% em massa de cada um desses componentes não ocasionou mudanças morfológicas relevantes na estrutura

do material, bem como não acarretou em mudanças de coloração significativas. Isso torna o material aplicável na confecção do sensor.

As composições não apresentaram temperaturas de amolecimento proporcionais à quantidade dos componentes, ou seja, não cresceram linearmente com a adição da cera de polietileno na parafina. Isso porque houve diferenças nas interações entre os materiais de acordo com a proporção de cada um deles.

O envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo artificial acarretou em aumento da opacidade do filme de policarbonato. Esse fato, no entanto, não prejudicaria a visibilidade através dele. As medidas de cor e brilho permaneceram sem alterações significativas até 1000 horas de envelhecimento acelerado. As propriedades mecânicas se modificaram de forma expressiva. No entanto, como o filme tem apenas função protetora, sem solicitações mecânicas, seu uso não prejudicaria o desempenho do sensor.



## 7. TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a análise de cromatografia de permeação em gel da cera de polietileno e da parafina a fim de determinar a distribuição de massa molecular de tais materiais.
- Testar parafinas com outras frações moleculares e conseqüentemente outros pontos de fusão.
- Realizar o estudo do efeito da fotodegradação na parafina.
- Realizar o estudo da espessura ideal do sensor de cera desenvolvido nesse trabalho.
- Aprimorar o sistema de proteção do sensor de cera para evitar que o material escorra para fora do sistema durante sua fusão.
- Avaliar o local a ser colocado o sensor no conector cunha.
- Testar a aplicabilidade de utilizar um reômetro na determinação da temperatura de amolecimento das composições de cera de polietileno e parafina.
- Avaliar taxas de resfriamentos distintas para evitar possíveis separações nas composições de cera de polietileno e parafina.
- Realizar a análise das propriedades mecânicas do filme de policarbonato envelhecido em câmara de intemperismo em tempos inferiores a 1500 horas.
- Testar um filme de policarbonato com maior teor de aditivo fotoestabilizante para ser utilizado na proteção do sensor.

## 8. REFERÊNCIAS

1. COPEL. NTC 856 191: Ligações e amarrações cruzamento aéreo, 2011. Disponível em: <<http://www.copel.com/hpcopel/normas/ntcarquivos.nfs>>. Acesso em: 29 out. 2012.
2. PELIZZARI, E. et al. **Aplicações da termografia como ferramenta de manutenção preditiva em conectores elétricos**. CBECimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR: [s.n.]. 2006. p. 6315-6325.
3. BRAUNOVIC, M.; MYSHKIN, N. K.; KONCHITS, V. V. **Electrical contacts: fundamentals, applications and technology**. [S.l.]: CRC press, 2006.
4. FECOERGS. **Especificação técnica - distribuição: conector derivação cunha**. [S.l.]. 2010.
5. COPEL. **NTC 810 062: Conectores derivação cunha**. [S.l.]. 2013.
6. ONIX. Catálogo de produtos: Onix distribuidora de produtos elétricos. Disponível em: <[www.onixcd.com.br](http://www.onixcd.com.br)>. Acesso em: 07 mar. 2014.
7. COELCE. **CE-030: Critério de execução conexões elétricas**. [S.l.]. 2006.
8. REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2011.
9. BRAUNOVIC, M. Aluminum connections: legacies of the past. **IEEE Conference on Electrical Contacts**, 44, 1994. 1-31.
10. SUESUT, T. et al. Emissivity Measurements on Material and Equipment in Electrical Distribution System. **11th International Conference on Control, Automation and Systems (ICCAS)**, 2011. 1259-1263.
11. LINDQUIST, T. M.; BERTLING, L.; ERIKSSON, R. Estimation of disconnector contact condition for modelling the effect of maintenance and ageing. **Power Tech, IEEE Russia**, 2005. 1-7.
12. DOS SANTOS, L. **Termografia Infravermelha em Subestações de Alta Tensão Desabrigadas**. Universidade Federal de Itajubá. [S.l.]. 2006.
13. NETO, E. T. W.; COSTA, E. G.; MAIA, M. J. A. Influence of Emissivity and Distance in High Voltage Equipments Thermal Imaging. **IEEE PES**

- Transmission & Distribution Conference and Exposition: Latin America**, 2006. 1-4.
14. DOS SANTOS, L. et al. Infrared thermography applied for outdoor power substations. **Proceedings of the SPIE**, 6939, 2008.
  15. BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. **Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry**. 2. ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2010.
  16. SEEBOTH, A.; LÖTZSCH, D. **Thermochromic Phenomena in Polymers**. United Kingdom: Smithers Rapra, 2008.
  17. MACLAREN, D. C.; WHITE, M. A. Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: implications for thermochromism. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 1695–1700, 2003.
  18. MACLAREN, D. C.; WHITE, M. A. Design rules for reversible thermochromic mixtures. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 669-676, 2005.
  19. KULCAR, R. et al. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. **Dyes and pigments**, v. 86, p. 271-277, 2010.
  20. ODA, H. Photostabilization of organic thermochromic pigments: Action of benzotriazole type UV absorbers bearing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 270-276, 2008.
  21. LOPES, F. et al. Weathering of Micorencapsulated Thermochromic Pigments. **Research Journal of Textile and Apparel**, v. 13, p. 78-89, 2009.
  22. MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. [S.I.]: John Wiley & Sons, v. 12, 2003.
  23. BURKINSHAW, S. M.; GRIFFITHS, J.; TOWNS, A. D. Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive spirolactone-derived functional dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2677-2683, 1998.
  24. WHITE, M. A.; LEBLANC, M. Thermochromism in Commercial Products. **Journal of chemical Education**, v. 76, p. 1201-1204, 1999.
  25. LAKIO, S.; HEINAMAKKI, J.; YLIUUSI, J. Colorful Drying. **AAPS PharmSciTech**, v. 1, p. 46-53, 2010.
  26. OGRODNIK, W. Use of color-changing pigment to detect wire and cable hazards.

- Wire Journal International**, p. 150-155, 2008.
27. SHIMIZU, G. S.; HAYASHI, Y. K. **Thermochromic Composition**. 4.717.710, 5 Janeiro 1988.
  28. MUTHYALA, R. **Chemistry and Applications of Leuco Dyes**. United States of America: Kluwer Academic Publishers, 2002.
  29. ELY, F.; HAMANAKA, M. H. M. O.; MAMMANA, A. P. Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1776-1779, 2007.
  30. ZHU, C. F.; WU, A. B. Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. **Thermochimica Acta**, v. 425, p. 7–12, 2005.
  31. LUYT, A. S.; ISHRIPERSADHB, K.; TIMMB, D. N. Comparative thermoanalytical investigation of the cross-linking behaviour of three different paraffin waxes in the presence of potassium persulphate. **Thermochimica Acta**, v. 339, p. 55-67, 1999.
  32. MAJCZAK, R.; MARSZALEK, G. Polyethylene wax - preparations, modification and applications. **Polimery**, v. 57, p. 640-645, 2012.
  33. BAYAT, M. H.; ABDOUSS, M.; JAVA, M. Quantification of Polyethylene Wax in Semibatch Laboratory Reactor and a Study of Different Parameters on Wax Production as a By-Product in the Slurry Ethylene Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, 2013.
  34. ARABIOURRUTIA, M. et al. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 230-237, 2012.
  35. SMOLDERS, K.; BAEYENS, J. Thermal degradation of PMMA in fluidised beds. **Waste Management**, v. 24, p. 849-857, 2004.
  36. CEAMANOS, J. et al. Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and polyethylene dynamic experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, p. 93-110, 2002.
  37. ELORDI, G. et al. Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 450-455, 2007.

38. AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P. Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 8, p. 1599-1606, 2010.
39. AL MAADEED, M. A. et al. Effect of waste wax and chain structure on the mechanical and physical properties of polyethylene. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.
40. BENNETT, H. **Commercial Waxes**. 2. ed. USA: Chemical Publishing Company, 2011.
41. KRUPA, I.; MIKOVA, G.; LUYT, A. S. Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4695-4705, 2007.
42. LUYT, A. S.; KRUPA, I. Thermal behaviour of low and high molecular weight paraffin waxes used for designing phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 467, p. 117–120, 2008.
43. MOLEFI, J. A.; LUYT, A. S.; KRUPA, I. Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer-Tropsch paraffin wax. **Thermochimica Acta**, v. 500, p. 88-92, 2010.
44. ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H. Comparative study on separation and characterization of high melting point macro and micro-crystalline waxes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 360-366, 2010.
45. ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H. Influence of low-density polyethylene on the thermal characteristics and crystallinity of high melting point macro- and micro-crystalline waxes. **Thermochimica Acta**, v. 499, p. 79-84, 2010.
46. ASTM. **D3418**. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, United States. 2012.
47. ASTM. **E1252**. Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, United States. 1998.
48. ASTM. **G155**. Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non Metallic Materials, United States. 2013.
49. ABNT. **NBR 9326**. Conectores para cabos de potência - ensaios de ciclos térmicos e curtos-circuitos, Rio de Janeiro. 1986.

50. ASTM. **D523**. Standard Test Method for Specular Gloss, United States. 2008.
51. CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Carlos : Artliber, 2003.
52. ASTM. **D638**. Standard Test method for tensile properties of plastics, United States. 2010.
53. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
54. FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic Polymers**: technology, properties, applications. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1996.
55. LEE, E. J. et al. Comparison of thermal properties of crude by-product polyolefin wax, fractionated paraffin wax and their blend. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 524-530, 2010.
56. GONEN, M. et al. The effect of zinc stearate on thermal degradation of paraffin wax. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, p. 737-742, 2008.
57. MPANZA, H. S.; LUYT, A. S. Comparison of different waxes as processing agents for low-density polyethylene. **Polymer Testing**, v. 25, p. 436-442, 2006.